CHIMINFORM DATA S.A.
E 1446

Ianuarie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (1) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

1 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

Produce:

- **hidroxid de sodiu soluție 50% NaOH solid și fulgi**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC - s)**
- **oxoalcooli (octanol, n-butanol, izobutanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metilcloroform)**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, ierbicide, acaricide).**
- **produse pentru tratarea semințelor**

✻ Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
✻ Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și America)
✻ Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
✻ Oferă la export peste 30 de produse dintre care:

- **PVC suspensie**
- **sodă caustică**
- **solvenți clorurați**
- **glicoli**
- **amine**
- **lindan**

✻ Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce și va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

Nou Nou Nou NOU

INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS MŰSZAKI

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

ianuarie 1996
vol. 47, pag. 1-100
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (1) 1 - 100 (1996)
ISSN 0034-7752

1

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, S. FLOREA și A. D. WOLFF	5-9	Sinteza unor dibenz/b,e/oxepin -11(6H) -one substituite
I. CĂLINESCU, R. AVRAM și H. IOVU	10-14	Oxidarea cumenului în prezența bromurii de *n*-alchil piridiniu
I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ și Ș. CURCĂNEANU	15-18	Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici. III. Obținerea unor plastifianți esteri
V. STANCIU, ELENA DAVID și DOINA ȘTEFĂNESCU	19-28	Separarea bioxidului de carbon din gazele naturale prin adsorbție pe cărbuni site moleculare
S. POPOIU și MARIA DIMOVICEANU	29-35	Contribuții la granularea compozițiilor sintetice de silice-alumină cu conținut ridicat de silice
B. G. ALBU, DANIELA RAȚĂ, G. NECHIFOR și GEORGETA POPESCU	36-45	Membrane în procesele de separare VI. Caracterizarea membranelor microporoase
ZENOVIA MOLDOVAN și LUMINIȚA VLĂDESCU	46-49	Rășină cu proprietăți complexante utilizată în retenția Fe(III)
MARIANA ROPOTĂ și P. CAPOTĂ	50-53	Determinarea conținutului de bor din combinații cu titan și zirconiu
S. GOCAN și SIMONA COBZAC	54-58	Determinarea cantitativă a hiperozidului din maceratul glicerinic de Betula Verrucosa prin cromatografie pe strat subțire/fotodensitometrare
SULTANA CIOLAC, MARIANA CĂLIN, E. ROMAN și A. JIANU	59-66	Comportarea la coroziune a aliajelor amorfe aluminiu-mischmetal-metal tranzițional (Al-Mm-MT)
C.C.TACĂ	67-71	Influența distanței dintre lagăre și a rigidității lagărelor asupra funcționării dispozitivelor de amestecare
RODICA MANDEAL	73-76	Conceptul "tehnologiile informației"
Ș. DOGARU	78-84	Convenția privind interzicerea armelor chimice - principalele prevederi referitoare la industria chimică

• Biotehnologie 85 • Cronică 94 • Index alfabetic de subiecte și autori 95, 98 • Recenzie 18 •

CONTENTS

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, S. FLOREA, A.D. WOLFF
Synthesis of Some Substitued Dibenzo/b,e/Oxepin - 11(6H) -ones 5

I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
Cumene Oxidation in the *n*-Alkyl-Pyridinium Bromide 10

I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ, S. CURCĂNEANU
Turning to Good Account Some Mixtures of Aliphatic Dicarboxylic Acids. III. Production of Some Plasticizer Esters 15

V. STANCIU, ELENA DAVID, DOINA ȘTEFĂNESCU
Carbon Dioxide Separation from Carbon in the Natural Gas, by Carbon molecular Sieves Adsorption 19

S. POPOIU, MARIA DIMOVICEANU
Contributions to the Granulation of Synthetic Silica-Aluminium Compositions, Having a High Silica Content 29

B.G. ALBU, DANIELA RAȚĂ, G. NECHIFOR, GEORGETA POPESCU
Membranes in the separation Process. IV Microporous Membranes Characterization 36

ZENOVIA MOLDOVAN, LUMINIȚA VLĂDESCU
Complexing Resins Used in Fe Retention (III) 46

MARIANA ROPOTĂ, P. CAPOTĂ
Boron Content Determination in Titanium and Zirconium Containing Combinations 50

S. GOCAN, SIMONA COBZAC
Quantitation Determination of Hyperoxid in the Glycerol Solution of Betula Verrucosa, by thin Layer Chromatography/Photodensitometry 54

SULTANA CIOLAC, MARIANA CĂLIN, E. ROMAN, A. JIANU
Corrosion - Behavior o Some Amorphous Aluminium - Mischmetal - Transitional Metal Alloys (Al-Mm-MT) 59

C.C. TACĂ
The impact of the Gas between Bearings and Bearings Stiffness upon the Mixing Devices Operation 74

RODICA MANDEAL
The Concept of "Information Technologies" 73

Ș. DOGARU
The Convention on Banning the Chemical Weapons - Main Provisions Regarding the Chemical Industry 78

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, S. FLOREA, A.D. WOLFF
La synthèse des qulques dibenz(b,e) oxepin-11 (6H)-ones substituées 5

I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
L'oxidation du cumène an presence du bromure de *n*-alkyl pyridinium 10

I. ILIUȚĂ, M. BULEARCĂ, S. CURCĂNEANU
La valorisation des quelques mixtures d'acides dicarboxyliques aliphatiques 15
III. L'obtention des quelque plastifinats esters

V. STANCIU, ELENA DAVID, DOINA ȘTEFĂNESCU
La séparation du bioxyde de carbone qui se trouve dans les gaz naturels, par adsorbtion sur carbones-tamis moléculaires 19

S. POPOIU, MARIA DIMOVICEANU
Contributions á la granulation des compositions synthétiques de silice -alumine à contenu élevé de silice 29

B.G. ALBU, DANIELA RAŢĂ, G. NECHIFOR, GEORGETA POPESCU
Membranes dans les processus de séparation. IV. La caractérisation des membranes microporeuses 36

ZENOVIA MOLDOVAN, LUMINIŢA VLĂDESCU
Résine à propriétés complexantes utilisées dans la rétention du Fe (III) 46

MARIANA ROPOTĂ, P. CAPOTĂ
La détermination du contenu de bore dans les combinaisons à titane et zirconium 50

S. GOCAN, SIMONA COBZAC
La détermination cantitative du hyperozyde dans la substance macéré glycérinique de Betula Verrucosa par chromatographie en couche mince (photodensitomètration) 54

SULTANA CIOLAC, MARIANA CĂLIN, E. ROMAN, A. JIANU
Le comportament à la corrosion dès alliages amorphes aluminium -mischmétal -métal transitionel (Al-Mm-MT) 59

C.C. TACĂ
Linfluence de la distance entre les paliers et de la rigidité des paliers vers le functionnement des dispositifs pour mélanger 67

RODICA MANDEAL
Le concept "Technologies d'information" 73

Ş. DOGARU
La convention concernant l'interdiction des armes chimiques - les principales prévisions en ce qui concernent l'industrie chimique 78

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

ANCA NICOLAE, O. MAIOR, S. FLOREA, A.D. WOLFF
Syntese mancher substituierten Dibenz/b,e/oxepin-11(6H)-one 5

I. CĂLINESCU, R. AVRAM, H. IOVU
Cumenoxydation in Gegenwart des *n*-Alkylpyridiniumsbromids 10

I. ILIUŢĂ, M. BULEARCĂ, S. CURCĂNEANU
Verwertung mancher Mischungen von aliphatischen Dikarbonsäuren
III. Erzielung von Esterweichmachern 15

V. STANCIU, ELENA DAVID, DOINA ŞTEFĂNESCU
Auftrennung des Kohlendioxyds aus dem Erdgas durch Adsorption auf Kohlen als Molekularsieben 19

S. POPOIU, MARIA DIMOVICEANU
Beiträge zur Granulierung der synthetischen Zusammensetzungen Siliziumdioxyd-Aluminiumoxyd mit erhöhtem Siliziumdioxydgehalt 29

B.G. ALBU, DANIELA RAŢĂ, G. NECHIFOR, GEORGETA POPESCU
Membrane in den Abscheidungsverfahren. VI. Charakterisierung der Mikroporenmembranen 36

ZENOVIA MOLDOVAN, LUMINIŢA VLĂDESCU
Harz mit komplexbildenden Eigenschaften angewandt in der Fe(III)-Zurückbehaltung 46

MARIANA ROPOTĂ, P. CAPOTĂ
Bestimmung des Borgehalts in den Verbindungen mit Titan und Zirkonium 50

S. GOCAN, SIMONA COBZAC
Mengenmässige Bestimmung des Hyperozids (= quercitin-3'-O-galaktozid) des Glyzerinmazerats von Betula Verrucosa durch Cromatographie an dünner Schicht/Photodensitometrie 54

SULTANA CIOLAC, MARIANA CĂLIN, E. ROMAN, A. JIANU
Korrosionsverhalten der amorphen Legierungen Aluminium-Mischmetall-Übergangsmetall (Al-Mm-M) 59

C.C. TACĂ
Einfluss des Lagerabstands und der Lagersprödheit auf die Funktionierung der Mischvorrichtungen 67

RODICA MANDEAL
Das Konzept "Technologien der Information" 73

Ş. DOGARU
Abkommen über das Verbot der chemischen Waffen-Wichtige Bestimmungen betreffend die chemische Industrie 78

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

АНКА НИКОЛАЕ, О. МАЙОР, С. ФЛОРЕА, А. ВОЛФ
Синтез некоторых дибенз/b,e/оксепин-11(6Н)онов,замещённые оксеpin 5

И. КЭЛИНЕСКУ, Р. АВРАМ, Х. ЙОВУ
Окисление кумена в присутствии -*n*-алкил-пиридинийбромид 10

И. ИЛЙУЦЭ, М. БУЛЕАРКЭ, С. КУРКЭНЕАНУ
Освоение некоторых смесей жирных дикарбоновых кислот. Получение некоторых пластификаторов ефиров 15

В. СТАНЧЬЮ, ЕЛЕНА ДАВИД, ДОЙНА ШТЕФЭНЕСКУ
Разделение углекислоты из природных газов, путём адсорбции на углях-ситы молекулярные 19

С. ПОПОЮ, МАРИА ДИМОВИЧЕАНУ
Изучение грануларования синтетических составов кремнезёма -окиси алюминии с высоким содержанием кремнезёма 29

Б. АЛЬБУ, ДАНИЕЛА РАЦЭ, Г .НЕКИФОР, ДЖЕОРДЖЕТА ПОПЕСКУ
Мембраны в процессах разделения. IV. Характеризование микропористых мембран 36

ЗЕНОВИА МОЛДОВАН, ЛУМИНИЦА ВЛЭДЕСКУ
Смола которая обоазует комплексы и которая используется в задержании Fe(III) 46

МАРИАНА РОПОТЭ, П. КАПОТЭ
Определение содержания бора из соединений с титаном и цирконием 50

С. ГОКАН, СИМОНА КОБЗАК
Количественное определение гиперозида из мацерированного глицеринового вещества Betula Verrucosa, путём хроматографии на тонком слое (фотоденситометрирование) 54

СУЛТАНА ЧОЛАК, МАРИАНА КЭЛИН, Е. РОМАН, А. ЖИАНУ
Проведение при коррозии аморфных сплавов алюминий- mischmetal- металл [переходный Al-Mm-M] 59

К.К. ТАКЭ
Влияние межопорного растояния и жёскости опор на функционировании приборов смещивания 74

РОДИКА МАНДЕАЛ
О технологии информации 73

Ш. ДОГАРУ
Соглашение относительно запрещение химического оружия - основные предвидении что касается химической промышленности 78

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR
STELIAN FLOREA
ADOLF D. WOLFF

Sinteza unor dibenz/b, e/ oxepin-11(6H)-one substituite

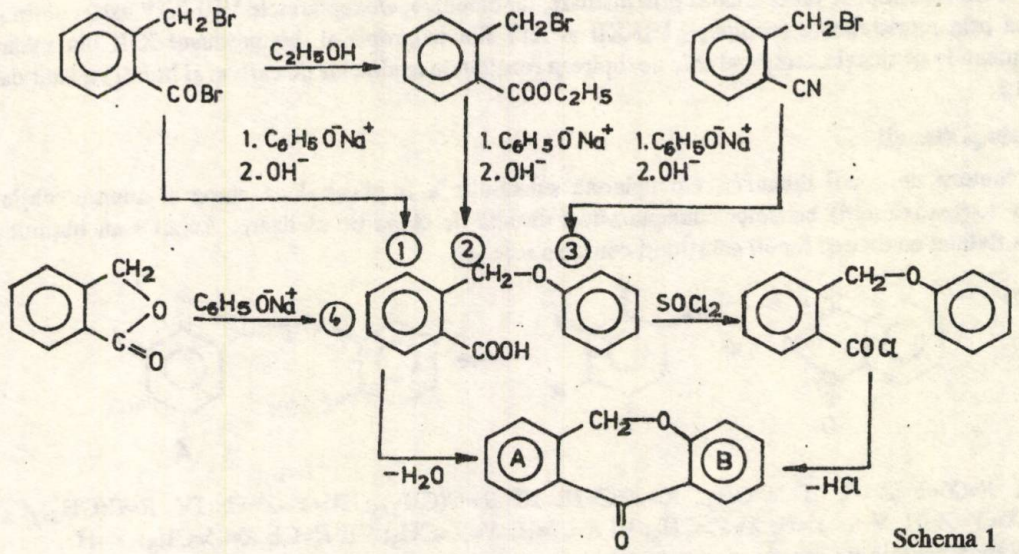
C.Z.: 547.636.2

Some new products of the dibenzo/b,e/oxepin-11(6H)-ones were synthesized by cyclodehidration reaction of the substituted o.-(phenoxymethyl) reaction, in the presence of polyphosphoric ester. The synthesized compounds were characterized by spectral methods (i.e. IR and RMN).

Compușii din clasa dibenz/b, e/oxepin-11(6H)-onei sunt intermediari importanți în sinteza unor medicamente cu acțiune psihotropă, antisclerozantă, antidiabetică etc. [1-8].

Substanța de bază, dibenz/b, e/oxepin-11(6H)-ona, se poate obține din acidul *o.*-(fenoximetil) benzoic printr-o reacție de ciclodeshidratare sau din clorura acidă corespunzătoare prin închidere de ciclu.

Principalele metode de sinteză a acidului *o.*- (fenoximetil) benzoic sunt date în schema 1 (metodele 1-4).



Schema 1

Metodele 1-3 se referă la obținerea acidului din bromura, esterul etilic sau nitrilul acidului ω-brom-*o.*toluic și fenoxidul de sodiu, iar produșii rezultați sunt hidrolizați [9-11]. Cu randamente mai bune se obține acidul *o.*- (fenoximetil) benzoic prin tratarea ftalidei cu fenoxid (metoda 4) [12].

În cazul sintezei dibenz/b, e/oxepinonelor substituite, metodele folosite sunt condiționate de poziția substituenților pe cele două nuclee benzenice.

În lucrare sunt prezentate date referitoare la obținerea unor noi dibenz/b, e/oxepinone ce conțin substituenți pe nucleul B al moleculei (schema 1).

Partea experimentală

Punctele de topire s-au determinat prin tehnica curentă (cu capilar de sticlă). Analiza prin CSS s-a efectuat pe plăcuțe de silicagel G Merck; tehnica de lucru a fost unidimensională. Faza mobilă: cloroform:

Prof.dr. ANCA NICOLAE, prof.dr. OVIDIU MAIOR, chim. ADOLF D. WOLFF, Universitatea București, Facultatea de Chimie; prof.dr. STELIAN FLOREA, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe

etanol (9:1 v/v). Detectarea s-a efectuat cu vapori de iod sau cu acid sulfuric concentrat la cald când acizii I-VII dau o coloraţie galben-deschis, iar dibenz/b, e/oxepinonele VIII-XIV prezintă spoturi portocalii.

Spectrele IR au fost înregistrate la un Specord 75 IR (Carl Zeiss) în pastilă de bromură de potasiu.

Spectrele RMN, la 60 MHz, au fost efectuate în $CDCl_3$ la un aparat Perkin-Elmer R-12. La 200 MHz şi 400 MHz, spectrele ^1H- şi ^{13}C-RMN au fost înregistrate la un aparat Bruker (Institutul de Chimie Organică - Universitatea din Giessen - Germania). În cazul acizilor *o.*-(fenoximetil) benzoici substituiţi s-a lucrat în DMSO-d_6 (la 200 MHz), iar pentru dibenz/b, e/oxepinonele corespunzătoare în $CDCl_3$ (400 MHz).

Ftalida s-a obţinut din anhidridă ftalică prin reducere cu zinc, acid clorhidric şi acid acetic [13]. Ftalida recristalizată din apă are *t.t.* = 72-73°.

Sinteza acizilor o.-(fenoximetil) benzoici substituiţi I-VII

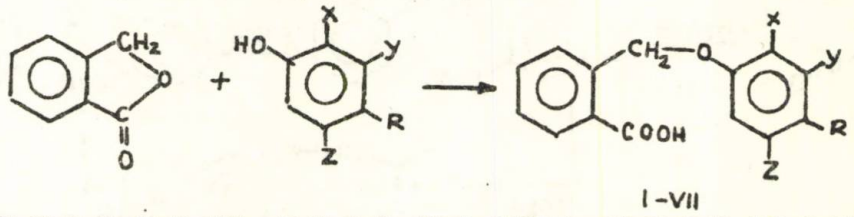
La o soluţie formată din 2,4 g (0,104 moli) sodiu metalic şi 60 ml metanol se adaugă 0,104 moli fenol substituit. Amestecul se încălzeşte 30 min şi apoi metanolul se distilă la presiune redusă. La reziduu se adaugă 14 g (0,104 moli) ftalidă şi amestecul de reacţie se încălzeşte treptat pe o baie de ulei la 150-160°C, timp de 3-5 h, conform indicaţiilor din tabelul 1. După acest interval de încălzire, produsul obţinut se dizolvă în 100-150 ml apă, iar soluţia clară se acidulează cu HCl 10%. Solidul se filtrează şi se spală cu apă. Produşii au fost recristalizaţi din etanol 80%, iar acidul VI din eter etilic. Randamentele de reacţie, temperaturile de topire ale acizilor I-VII sunt date în tabelul 1.

Sinteza dibenz/b, e/oxepin-11(6H)-onelor substituite VIII-XIV

La un amestec format din 6 g (0,042 moli) pentaoxid de fosfor, 6 ml eter etilic anhidru şi 12 ml cloroform refluxat până se obţine o soluţie clară, se adaugă 0,008 moli acid I-VII. Amestecul se refluxează o oră, apoi se răceşte şi se toarnă în 60 ml apă; se extrage cu cloroform (2x30 ml). Extractele cloroformice se spală cu apă, cu o soluţie de hidroxid de sodiu 5% şi din nou cu apă; se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. Cloroformul se îndepărtează prin distilare, iar dibenz/b, e/oxepinonele VIII-XIV astfel obţinute se purifică prin recristalizare (compuşii VII-XII şi XIV din izopropanol, iar produsul XIII din metanol). Randamentele de reacţie, temperaturile de topire şi rezultatele analizelor de carbon şi hidrogen sunt date în tabelul 1.

Rezultate şi discuţii

Sinteza unor noi dibenz/b, e/oxepinone substituite a implicat două etape şi anume: obţinerea acizilor *o.*-(fenoximetil) benzoici corespunzători urmată de etapa de ciclizare. Acizii s-au obţinut prin tratarea ftalidei cu diverşi fenoli substituiţi conform reacţiei:



I-VII

I R=X=Y=Z=H; II R=CH_3; X=Y=Z=H; III R=$C(CH_3)_3$; X=Y=Z=H; IV R=$C(CH_3)_2C_6H_5$; X=Y=Z=H; V R=Y=H; X=Z=CH_3; VI R=X=H; Y=Z=CH_3; VII R=Cl; X=Z=CH_3; Y=H

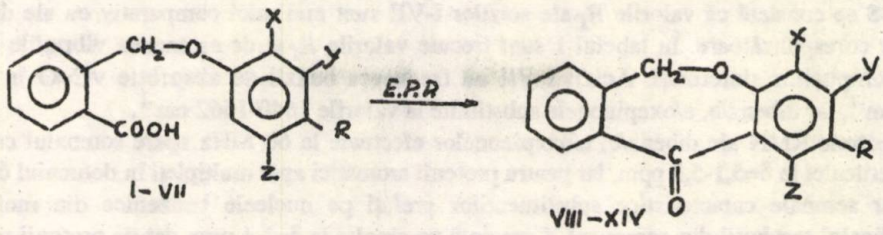
Randamentele de reacţie şi constantele caracteristice ale acizilor sintetizaţi I-VII sunt trecute în tabelul 1.

Prin ciclodeshidratarea acizilor I-VII se obţin dibenz/b, e/oxepinonele substituite corespunzătoare. Este cunoscut faptul că reacţia de ciclodeshidratare a acidului *o.*-(fenoximetil) benzoic se poate realiza cu o serie de agenţi deshidratanţi. Randamente bune în dibenz/b, e/oxepinonă se obţin la folosirea ca agent deshidratant a esterului fosforic, acidului polifosforic sau a anhidridei trifluoracetice [14-17]. Ciclodeshidratarea se poate efectua şi cu acid fluorhidric, sulfuric, pentaoxid de fosfor, oxiclorură de fosfor, dar reacţia are loc cu randamente mici [11, 15, 18].

Esterul polifosforic (E.P.P.) utilizat în diferite reacţii de deshidratare [19-22] s-a folosit şi la ciclodeshidratarea acidului *o.*-(fenoximetil) benzoic [23].

Utilizarea EPP la formarea dibenz/b, e/oxepinonei are loc în condiţii blânde (temperatura de reflux a cloroformului) şi nu la temperaturi ridicate (100°) ca în cazul folosirii acidului polifosforic, esterului fosforic când sunt posibili formarea unor produşi secundari. De asemenea, în cazul utilizării esterului polifosforic timpul de reacţie este doar de o oră, iar randamentul de reacţie este de 92%.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele obținute în urma extinderii folosirii EPP-ului ca agent de ciclodeshidratare în sinteza unor noi dibenz/b, e/oxepinone substituite conform reacției:



VIII R=X=Y=Z=H; IX R=CH_3; X=Y=Z=H; X R=$C(CH_3)_3$; X=Y=Z=H; XI R=$C(CH_3)_2C_6H_5$; X=Y=Z=H; XII R=Y=H; X=Z=CH_3; XIII R=X=H; Y=Z=CH_3; XIV R=Cl; Y=H; X=Z=CH_3

Randamentele de reacție, constantele caracteristice ale produșilor obținuți VIII-XIV sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE COMPUȘILOR I-XIV

Compus		Timp de reacție, *h*	*t.t.*, °C	Randament de reacție, %	CSS, R_f	IR, νC=O	Date de literatură	Analiză	
								calculat C/H %	găsit C/H %
$C_{14}H_{12}O_3$	I	3	126-127	84,15	0,75	1699	126-7 [17]	-	-
$C_{15}H_{14}O_3$	II	4	123-124	58,58	0,75	1695	118-20 [17]	-	-
$C_{18}H_{20}O_3$	III	3	140-141	87,20	0,82	1694	-	76,03 7,08	76,38 7,29
$C_{23}H_{22}O_3$	IV	5	145-146	85,70	0,87	1691	-	79,74 6,39	79,99 6,10
$C_{16}H_{16}O_3$	V	4	171-172	78,57	0,78	1693	-	74,98 6,28	75,09 6,40
$C_{16}H_{16}O_3$	VI	4	149-150	72,20	0,72	1682	-	74,98 6,28	75,11 6,10
$C_{16}H_{15}O_3Cl$	VII	4	190-191	67,40	0,81	1693	-	66,10 5,19	66,30 5,27
$C_{14}H_{10}O_2$	VIII	1	71-72	92	0,84	1659	71-72 [17]	-	-
$C_{15}H_{12}O_2$	IX	1	108-109	98	0,85	1642	108-109 [17, 23]	-	-
$C_{18}H_{18}O_2$	X	1	111-112	96	0,88	1645	-	81,18 6,80	81,30 6,89
$C_{23}H_{20}O_2$	XI	1	102-103	98	0,92	1640	-	84,12 6,13	84,02 6,00
$C_{16}H_{14}O_2$	XII	1	105-106	98	0,90	1655	-	80,65 5,92	80,81 6,01
$C_{16}H_{14}O_2$	XIII	1	57-58	98	0,87	1650	-	80,65 5,92	80,50 5,87
$C_{16}H_{13}O_2Cl$	XIV	1	126-127	96	0,93	1662	-	70,46 4,80	70,66 5,02

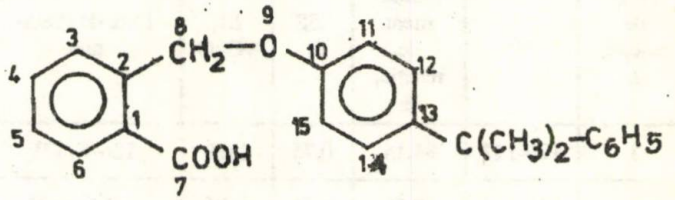
Compușii sintetizați au fost caracterizați prin spectre IR, RMN, iar puritatea lor a fost determinată prin CSS și analiză elementară.

În CSS se constată că valorile R_f ale acizilor I-VII sunt mai mici comparativ cu ale dibenz/b, e/oxepinonelor corespunzătoare. În tabelul 1 sunt trecute valorile R_f și de asemenea vibrațiile de valență νC=O ale compușilor sintetizați. Acizii I-VII au frecvența benzii de absorbție νC=O în domeniul 1682-1699 cm^{-1}, iar dibenz/b, e/oxepinonele substituite la valorile 1640-1662 cm^{-1}.

În spectrele RMN ale dibenz/b, e/oxepinonelor efectuate la 60 MHz apare semnalul caracteristic protonilor metilenici la δ=5,1-5,3 ppm, iar pentru protonii aromatici apar multipleți în domeniul δ=6-8 ppm. În plus, apar semnale caracteristice substituenților grefați pe nucleele benzenice din moleculă. De exemplu, radicalul *terț*-butil din compusul X prezintă un singlet la δ=1,4 ppm dat de protonii metilici, iar în cazul produsului XI protonii metilici din radicalul cumil apar la δ=1,62 ppm. Protonii din grupările metil, din compușii XII-XIV prezintă un singlet la δ=2,1-2,5 ppm.

În vederea caracterizării tuturor protonilor din molecula compușilor sintetizați s-au înregistrat și spectrele ^{1}H-RMN (200 și 400 MHz) și ^{13}C-RMN (50-100 MHz). Pentru atribuirea semnalelor, de un real folos a fost compararea spectrelor compușilor sintetizați cu cel al dibenz/b,e/oxepin-11(6H)-onei (înregistrat în acest scop) și tehnica bidimensională (C, H-COSY) a spectrelor.

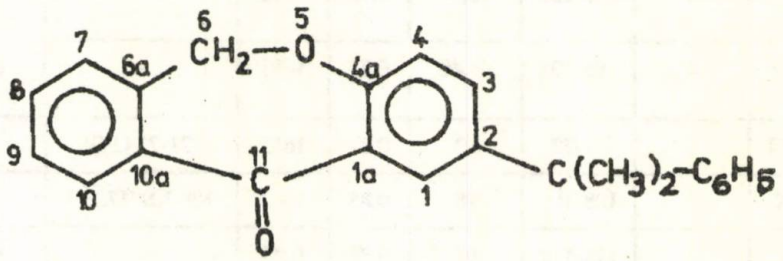
De exemplu, în cazul acidului *o*.-(*p*.-cumilfenoximetil)benzoic (compusul IV), atribuirile semnalelor din spectrele ^{1}H-RMN (în DMSO-d_6 la 200 MHz) și ^{13}C-RMN (50 MHz) sunt următoarele:



^{1}H-RMN δ (ppm): H-3=7,84 (dd); H-4=7,63 (td); H-5=7,39 (td); H-6=8,14 (dd); H-8=5,50 (s); H-12 și H-14=7,15 (d); H-11 și H-15=6,90 (d)

^{13}C-RMN δ (ppm): 171,5 (C-7); 156,7 (C-10); 150,9 (C-13); 140,9 (C-2); 133,5 (C-4); 131,6 (C-5); 127,9 (C-1); 127,7 (C-3); 127,6 (C-6); 127,3 (C-12 și C-14); 114,5 (C-11 și C-15); 66,3 (C-8)

În cazul 2 cumil-dibenz/b, e/oxepin-11(6H)-onei (compusul XI) deplasările chimice din spectrele ^{1}H-RMN (în $CDCl_3$ la 400 MHz) și ^{13}C-RMN (la 100 MHz) sunt atribuite astfel:



^{1}H-RMN δ (ppm): H-1=8,25 (d); H-3=7,19 (dd); H-4=6,90 (d); H-6=5,12 (s); H-7=7,33 (dd); H-8=7,54 (td); H-9=7,45 (td); H-10=7,91 (dd);
^{13}C-RMN δ (ppm): 191,2 (C-11); 159,5 (C-1a); 150,1 (C-2); 140,8 (C-4a); 135,7 (C-10a); 135,2 (C-3); 132,5 (C-8); 129,5 (C-10); 129,1 (C-9); 127,7 (C-7); 128,5 (C-1); 124,6 (C-6a); 120,4 (C-4); 73,6 (C-6)

În ceea ce privește radicalul cumil din spectrul acidului IV atât protonii metilici, cât și cei aromatici apar ca singleți la δ=1,62 ppm, respectiv la δ=7,22 ppm. Prin ciclizare - compusul XI - semnalul protonilor metilici nu își modifică poziția, în schimb protonii aromatici apar sub forma unui multiplet centrat la 7,23 ppm. Apariția multipletului se poate explica prin acțiunea unor câmpuri magnetice locale diferite asupra protonilor aromatici datorate structurii rigide a nucleului de bază.

În spectrele ^{13}C-RMN ale compușilor sintetizați se remarcă semnale de absorbție a atomilor de carbon alifatici, carbonilici, carboxilici care confirmă structurile propuse.

Concluzii

- S-au sintetizat noi compuşi în clasa dibenz/b, e/oxepin-11(6H)-onei din acizii *o.*-(fenoximetil) benzoici substituiţi în prezenţa esterului polifosforic folosit ca agent de ciclodeshidratare. Utilizarea esterului polifosforic favorizează sinteza compuşilor dibenz/b, e/oxepinonici cu randament şi puritate superioară lucrându-se în mediu omogen (unde reacţia poate fi mai bine controlată), iar modul de prelucrare este simplificat.

- Structura compuşilor sintetizaţi a fost confirmată prin metode analitice şi spectrale.

Bibliografie

1. CIUREZU, T. şi TIMOFTE, G., Medicamente psihotrope moderne, Ed. Medicală, Bucureşti, 1973, p. 212
2. STACH, K. şi POELDINGER, W., Fortschritte der Arzeneimittelforschung-Birkhauser, Verlag Basel, **9**, 1966, p. 150
3. KUMAZAWA, T., OSHIMA, E., OBASE, H., OMORI, T., ISHII, H. şi SHUTO, K., Brevet Japonia 63.17.877/25 ianuarie 1988; Chem. Abstr. **109**, 1988, 170255y
4. OSHIMA, E., OBASE, H., MIKI, I., ISHII, A. şi OMORI, T., Brevet Japonia, 03.176.487/31 iulie 1991; Chem.Abstr. **114**, 1991, 256025 j
5. SAITA, M., INONE, H., HACHIYA, T., NAKASHIMA, M., YAHIRO, S., TANIGUCHI, Y., DEGUCHI, Y., HAMANAKA, S., TSUJI, M. şi NODA, K., Brevet Japonia, 90.03.373/05 aprilie 1990; Chem.Abstr. **113**, 1990, 132034 a
6. ALLEN, R.C., HELSKY, G., HAMER, I., RUSSELL, R., WHITE, J. şi MARTIN, L., Brevet Canada 2,023,951/26 februarie 1991; Chem. Abstr. **115**, 1991, 114.378c
7. LEVER, O.W., KING, A.C., HARFEMST, M. şi CHAO, E. Yu., Brevet Anglia 90,15,599/27 decembrie 1990; Chem.Abstr. **116**, 1992, 20960e
8. KUMAZAWA, T., YANASE, M., HARAKAWO, H., OBASE, H., SHIRAKURA, S., OHISHI, E., ODA, S., KUBO, K. şi YAMADA, K., J.Med.Chem. **37**, nr. 6, 1994, p. 804; Chem. Abstr. **120**, 1994, 298450c
9. STACH, K. şi SPINGLER, H., Monatsh. **93**, 1962, p. 889
10. HOFFMANN, I. şi RUSCHIG, H., Arzeneimittel-Entwicklung, Wirkung Darstellung-Pharmakodinamika-Verlag Chemie Weinheim I, 1968, p. 446
11. WINTHROP, S.O., DAVIS, M.A., HERR, F., STEWART, J. şi GAUDRY, R., J.Med.Pharmaceut.Chem., **5**, 1962, p. 1207
12. JIRIKOVSKY, J., METYS, J. şi PROTIVA, M., Coll.Czech.Chem.Comm., **32**, 1967, p. 3448
13. RODIONOV, V.M. şi SCIUKINA, E.I., Zhur.Priklad.Khim.**22**, 1949, p. 853
14. STACH, K. şi BICKELHAUPT, F., Angew.Chem. **74**, 1962, p. 752
15. DAVIS, M.A. şi WINTHROP, S.A., Brevet SUA 3,234,235/8 februarie 1966
16. STACH, K., Brevet Germania 1,279,682/10 octombrie 1968; Chem.Abstr. **70**, 1969, 37663g
17. STACH, K. şi SPRINGLER, H., Brevet Germania 1,294,970/mai 1969; Chem.Abstr. **71**, 1969, 81226u
18. *** Chas.Pfizer Co.Inc. - Brevet Belgia 641498/18 iunie 1964
19. KANAOKA, Y., SATO, E. şi YONEMITSU, O., Tetrahedron **24**, 1968, p. 2591; Chem.Abstr. **68**, 1968, 78590r
20. KANAOKA, Y., TANIZAWA, K., SATO, E., YONEMITSU, O. şi BAN, V., Chem.Pharm.Bull. **15**, nr. 5, 1967, p. 593; Chem.Abstr. **67**, 1967, 63996h
21. KANAOKA, Y., KUGA, T. şi TANIZAWA, K., Chem.Pharm.Bull. **18**, nr. 2, 1970, p. 397; Chem.Abstr. **72**, 1970, 90003s
22. KANAOKA, Y., HAMADA, T. şi YONEMITSU, O., Chem.Pharm.Bull., **18**, nr. 3, 1970, p. 587; Chem.Abstr. **73**, 1970, 35263x
23. MAIOR, O.C. şi WOLFF, A.D., Brevet RO 62927/14 februarie 1973

Intrat în redacţie: 11.1.1995

IOAN CĂLINESCU
RADU AVRAM
HORIA IOVU

Oxidarea cumenului în prezența bromurii de n-alchil piridiniu

C.Z.: 547.535-032

The cumene liquid-phase oxidation with molecular oxygen to cumene hydroperoxide (CHP) was studied.
The n-alkyl pyridinium bromides (i.e. propyl, butyl, hexyl) catalytical quality was evidentiated.
The solvent (i.e. chlorobenzene, pyridine, dimethylsulphoxide, acetonitrile, benzonitrile, N-methyl 2-pyrrolidone (NMP) influence upon the process development was determined.
During the cumene oxidation, in the presence of AIBN, n-pr-pi-br, CHP to NMP, the part played by the initiator, CHP under the influence of NMP and the catalyst in the radicalic process initiation was determined. Thus it was proved that using NMP as a solvent, the CHP initiation capacity is increased, especially combined with the n-pr-pi-br catalyst.

Oxidarea în fază lichidă a cumenului prezintă interes deosebit atât din punct de vedere teoretic, cât și aplicativ. În acest domeniu există un bogat material bibliografic. Cu toate acestea problema nu este complet elucidată. În ultimul timp se studiază găsirea unor catalizatori care să permită desfășurarea procesului la temperaturi mai mici cu selectivități ridicate în hidroperoxid de cumen. În această direcție se pot menționa catalizatorii organici de tip "oniu" [1-3], iar mai recent catalizatorii organici de tipul halogenurilor de *n*-butilpiridiniu [4-7].

O analiză amănunțită asupra unor catalizatori de tip "oniu" folosiți la oxidarea cumenului a fost realizată de Fukui și colaboratori [3]. S-a studiat rolul cationului pentru următorii tetrafluoroboraţi: trifenilcarboniu, tetraetilamoniu, trifeniloxoniu, trifenilsilil, trifenilsulfoniu și trifeniltelluroniu. Ordinea activității catalitice a acestor compuși a fost:

carboniu < amoniu < oxoniu
silil < fosfoniu < sulfoniu
arsoniu < telluroniu < selenoniu

De asemenea, au stabilit o corelație între constanta de aciditate a anionului și activitatea catalitică a sării respective. Dintre compușii studiați cel mai activ s-a dovedit a fi fosfatul de trifenilsulfoniu.

Opeida și colaboratorii [4-7] au dovedit că activitatea catalizatorului de *n*-butilpiridiniu este superioară celor mai buni compuși sulfoniu [3,8]. Datorită puternicei higroscopicități a clorurii de *n*-butilpiridiniu s-a preferat folosirea bromurii de n-butilpiridiniu (*n*-bu-pi-br), care are o activitate catalitică foarte apropiată [5], dar este ceva mai puțin higroscopică. S-a constatat că acest catalizator, bromura de *n*-butilpiridiniu, este foarte selectivă față de oxidarea hidrocarburilor, determinându-se o acțiune catalitică semnificativă față de cumen [5, 9], acenaften [6], mai slabă față de etilbenzen [5] și nesemnificativă față de 2-etilnaftalina, toluen, hidrocarburi alifatice [5].

În prezenta lucrare s-a cercetat oxidarea cumenului în prezența bromurilor de *n*-alchilpiridiniu, evidențiindu-se influența lungimii radicalului alchil asupra activității catalizatorului, influența solventului și ponderea cu care solventul, inițiatorul și catalizatorul intervin în inițierea reacției.

Ing. IOAN CĂLINESCU, prof.dr.ing. RADU AVRAM și dr.ing. HORIA IOVU, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

OXIDAREA CATALITICĂ A CUMENULUI ÎN ABSENȚA SOLVENTULUI

Nr. exp.	Temperatura, °C	Catalizatori [cat]*10^4, mol/l		W*10^5, mol/(l*s)
1	110	-	-	0,69
2	75	*n*-he-pi-br	2,1	8,33
3	75	*n*-bu-pi-br	2,1	10,29
4	75	*n*-pr-pi-br	2,1	12,5

Partea experimentală

Reactivii utilizați: cumenul (RH) și solvenții clorbenzen (ClBz), piridina, dimetilsulfoxid (DMSO), benzonitril (BzCN), acetonitril (AcCN), N-metil 2-pirolidona (NMP) au fost de puritate P.A. Catalizatorii (bromuri de *n*-propil, *n*-butil și *n*-hexilpiridiniu) au fost preparați prin cuaternizarea piridinei cu bromurile corespunzătoare și purificați prin recristalizare din acetonitril anhidru [10].

Oxidările s-au efectuat în faza lichidă într-un reactor de sticlă (volum reacție 100 ml) prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă de sticlă, prin care s-a barbotat oxigen cu un debit de 20 l/h. Temperatura de reacție a fost menținută cu o precizie de ± 0,5°C; timpul de reacție a fost de 2-4 h.

Analiza amestecului de reacție s-a realizat pe cale chimică, determinându-se concentrația totală de hidroperoxid [10].

Rezultate și discuții

Influența catalizatorului

Pentru determinarea influenței lungimii catenei alchil din bromura de *n*-alchilpiridiniu s-au efectuat oxidări ale cumenului purificat (liber de hidroperoxid [7]) în absența solventului. S-a realizat oxidarea necatalitică la 110°C și catalitică, în prezența bromurilor de *n*-propil, *n*-butil și *n*-hexilpiridiniu la 75°C.

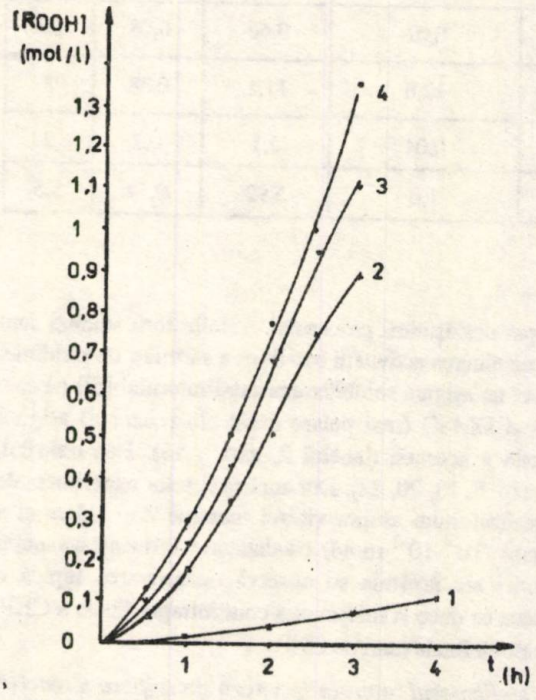


Fig. 1. Oxidarea cumenului în absența solventului.
temperatura de reacție: *1* - 110°C; *2, 3, 4* - 75°C
catalizator: *1* - fără; *2* - *n*-he-pi-br; *3* - *n*-bu-pi-br; *4* - *n*-pr-pi-br
[cat] = 2,1x10^{-4} mol/l

Din valorile concentrației hidroperoxidului de cumen (HPC), în timp, s-a determinat viteza medie de oxidare (W). Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 1 și în figura 1.

Din analiza acestor date se observă influența catalizatorului asupra oxidării cumenului, acesta determinând: scurtarea perioadei de inducție, creșterea semnificativă a vitezei de oxidare comparativ cu oxidarea necatalitică și micșorarea temperaturii de reacție. Se constată, de asemenea, o creștere a vitezei de oxidare pe măsură ce scade lungimea catenei alchil, ceea ce s-ar putea explica prin solubilitățile diferite ale catalizatorilor în cumen.

Influența solventului

Catalizatorii organici, bromuri de n-alchil piridiniu, nu sunt solubili în hidrocarbură decât într-o foarte mică măsură. Pentru a putea pune în evidență domeniul de concentrații în care catalizatorul este activ trebuie folosit un solvent care să asigure solubilizarea acestuia. S-au realizat experimentări pentru găsirea solventului adecvat la reacția de oxidare catalitică a cumenului. Rezultatele experimentale, cuprinzând viteza maximă de oxidare (W_m), concentrația finală a HPC ($[HPC]_f$) și timpul de realizare a acesteia (t_f), sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

OXIDAREA CATALITICĂ A CUMENULUI ÎN PREZENȚA SOLVENTULUI LA TEMPERATURA DE REACȚIE = 75°C

Nr. exp.	Solvent	Constanta dielectrică	$[RH]_0$, mol/l	Catalizator, $[cat]x10^3$, mol/l	$W_m x10^5$, mol/l/s	$[HPC]_f$, mol/l	t_f, *h*
5	-	-	7,17 *n*-bu-pi-br	0,46	13,3	0,45	2
6	-	-	7,17 *n*-bu-pi-br	1,16	14,1	0,81	3
7	ClBz	5,61	5,02 *n*-bu-pi-br	1,6	6,67	0,27	2
8	ClBz	5,61	3,58 *n*-bu-pi-br	1,6	4,79	0,20	2
9	ClBz	5,61	2,94 *n*-bu-pi-br	1,6	3,00	0,18	2,5
10	DMSO	48,9	6,45 *n*-bu-pi-br	1,5	9,58	0,50	2
11	DMSO	48,9	3,58 *n*-bu-pi-br	13,9	0,92	0,07	2
12	DMSO+ClBz		3,58 *n*-bu-pi-br	13,9	4,18	0,22	2
13	Piridina	12,4	6,45 *n*-bu-pi-br	1,41	8,62	0,40	2
14	Piridina	12,4	3,58 *n*-bu-pi-br	1,41	0,56	-	-
15	Piridina+ClBz		3,58 *n*-bu-pi-br	1,41	2,55	0,13	2
16[a]	BzCN	26,5	3,58 *n*-bu-pi-br	0,02	3,01	0,07	3,5
17[a]	BzCN	26,5	3,58 *n*-bu-pi-br	0,20	3,26	0,11	4
18[a]	BzCN	26,5	3,58 *n*-bu-pi-br	9,03	4,79	0,21	3
19[b]	AcCN	38,8	3,58 *n*-bu-pi-br	0,07	9,66	0,08	1,3
20[b]	AcCN	38,8	3,58 *n*-bu-pi-br	12,0	11,1	0,38	3
21	AcCN	38,8	3,58 *n*-bu-pi-br	0,04	5,1	0,2	2
22	NMP	33,0	3,58 *n*-pr-pi-br	1,0	5,92	0,52	3,5

[a] - temperatura de reacție = 70°C
[b] - temperatura de reacție = 85°C

Influența mediului de reacție este determinantă asupra desfășurării procesului. Catalizatorii studiați sunt solubili doar în solvenți polari, dar nu toți solvenții asigură menținerea activității catalitice a sărurilor de piridiniu. Comparând rezultatele obținute în ClBz (inert față de oxidare, nu asigură solubilizarea catalizatorului [5]) cu cele obținute în ceilalți solvenți folosiți, se observă că piridina și DMSO (mai polare decât clorbenzenul) asigură solubilizarea catalizatorului, dar produc dezactivarea parțială a acestuia (tabelul 2, exp. 7-15). Benzonitrilul, acetonitrilul și NMP mențin activitatea catalitică (tabelul 2, exp. 8, 18, 20, 22). Din analiza datelor experimentale (exp. 5-6, 16-18, 19-20) rezultă influența concentrației catalizatorului asupra vitezei maxime de oxidare și a concentrației finale a HPC. Într-o gamă largă de concentrații (10^{-4}-10^{-2} mol/l) catalizatorul influențează puțin asupra vitezei maxime de oxidare, dar la concentrații mici ale acestuia se observă dezactivarea rapidă a catalizatorului (de către produșii secundari de oxidare [5], ceea ce duce la micșorarea concentrației finale a CHP. Folosirea drept solvent a NMP permite obținerea unei concentrații finale mari de CHP.

Determinarea ponderii cu care solventul, inițiatorul și catalizatorul intervin în viteza de inițiere a reacției de oxidare a cumenului

Reacția de oxidare a cumenului are loc printr-un mecanism radicalic. Din datele de literatură [5] confirmate și de datele experimentale se poate propune următorul mecanism:

iniţiere :	- termică	$RH + O_2$	$\longrightarrow$	$R^{\cdot} + HO_2$	(1)
		$ROOH$	$\longrightarrow$	$RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$	(2)
	- cu iniţiator	In	$\xrightarrow{k_i}$	$2R_i$	(3)
		$R_i + RH + O_2$	$\longrightarrow$	$R_iH + R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$	(4)
	- catalitică	$cat + O_2$	$\underset{k_c}{\overset{-k_c}{\rightleftharpoons}}$	$cat \ldots O_2$	(5)
		$RH + cat \ldots O_2$	$\longrightarrow$	$R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + cat$	(6)
		$ROOH + cat$	$\longrightarrow$	$RO^{\cdot} + HO^{\cdot} + cat$	(7)
propagare :		$R^{\cdot} + O_2$	$\xrightarrow{k_p}$	$ROO^{\cdot}$	(8)
		$ROO^{\cdot} + RH$	$\longrightarrow$	$ROOH + R.$	(9)
întrerupere :		$2\,ROO^{\cdot}$	$\xrightarrow{k_t}$	prod. inactivi	(10)
		$ROO^{\cdot} + cat$	$\xrightarrow{k_d}$	prod. inactivi	(11)

Mecanismul de reacţie propus cuprinde pentru etapa de iniţiere alături de iniţierea termică şi cea cu iniţiator radicalic şi iniţierea catalitică. Aceasta poate fi realizată prin activarea moleculei de oxigen [11], astfel încât reacţia (6) se desfăşoară cu o energie de activare mai mică decât reacţia (1), dar şi prin activarea legăturii O-O din hidroperoxid [12], reacţia (7). În desfăşurarea acestei reacţii un rol important îl are solventul prin activarea hidroperoxidului (reacţia (2)) şi solvatarea radicalilor [13]. Dezactivarea catalizatorului poate fi făcută de produşii secundari de oxidare [5].

În lucrarea [7], exprimând viteza maximă de oxidare în funcţie de oxidabilitatea hidrocarburii ($k_p/(k_t)^{1/2}$), concentraţia hidrocarburii ([RH]) şi viteza de iniţiere a reacţiei radicalice (W_i), relaţia (12), se demonstrează că în cadrul iniţierii reacţiei de oxidare a cumenului pot interveni cu ponderi diferite iniţiatorul radicalic (AIBN), hidroperoxidul de cumen sub acţiunea solventului şi corespunzător catalizatorul (rel. (13, 14)).

$$W_m = \frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} \cdot [RH] \cdot (W_i)^{1/2} \qquad (12)$$

$$W_i = W_{iin} + W_{ic} + W_{is} \qquad (13)$$

$$W_{iin} = k_i \cdot [AIBN] \qquad (14)$$

unde:

W_m este viteza maximă de oxidare;

W_i - viteza de iniţiere;

k_p, k_t - constantele vitezelor de propagare şi întrerupere a lanţului.

Pentru determinarea ponderilor cu care intervin iniţiatorul (AIBN), solventul (NMP) şi catalizatorul (*n*-pr-pi-br) în viteza de iniţiere a reacţiei de oxidare a cumenului s-au realizat experienţele (23-26), care sunt prezentate în figura 2. După determinarea grafică a vitezelor maxime de oxidare (fig. 2) s-au determinat viteza de iniţiere a procesului radicalic (relaţia 12) şi componentele acesteia (W_{iin}, W_{is} şi W_{ic}), prezentate în tabelul 3.

Folosirea drept solvent a NMP (exp. 22-26) dovedeşte că ea este un mediu potrivit pentru reacţia de oxidare catalitică a cumenului. Comparând rezultatele prezentate în tabelul 3 cu cele similare, determinate pentru benzonitril, [7], se observă că NMP se comportă asemănător cu benzonitrilul, contribuind la iniţierea reacţiei prin favorizarea descompunerii parţiale a CHP (reacţia (2). Cel mai mare aport în iniţierea reacţiei îl are catalizatorul (W_{ic}) prin reacţiile (6, 7).

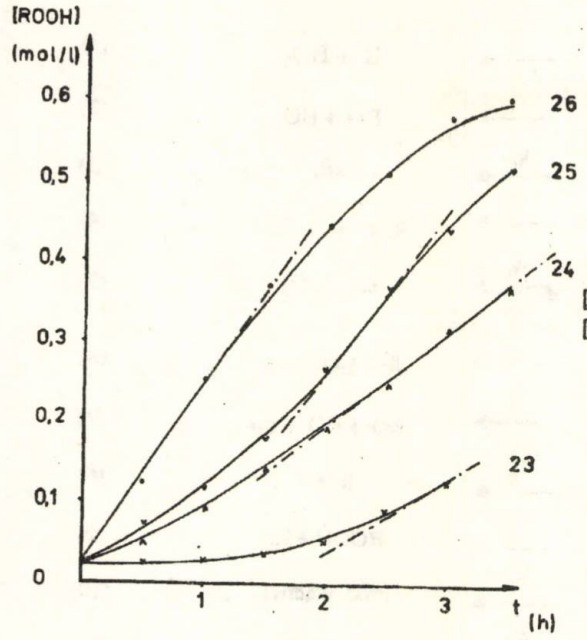


Fig. 2. Oxidarea catalitică a cumenului în NMP
$[RH]_0$ = 3,58 mol/l; temperatura de reacție = 75°C;
$[HPC]_0$ = 0,023 mol/l;

	[*n*-pr-pi-br] x 10^3(mol/l)	[AIBN] x 10^2 (mol/l)
exp. 23	0	0
exp. 24	0	1
exp. 25	1	0
exp. 26	1	1

Tabelul 3

COMPONENTELE VITEZEI DE INIȚIERE (Wi) LA OXIDAREA CUMENULUI ÎN PREZENȚA HPC, AIBN ȘI A CATALIZATORULUI DE *n*-pr-pi-br ÎN MEDIU DE NMP
($k_i = 9x10^{-5}$ s^{-1}; $k_p/(k_t)^{1/2} = 6x10^{-3}$ (1/ (mol x s))$^{1/2}$)

Nr. exp.	[AIBN]x10^2	[cat]x10^3	$W_m x10^5$	$W_i x10^7$	$W_{iin} x10^7$	$W_{is} x10^7$	$W_{ic} x10^7$
	mol/l		mol/l/s				
23	0	0	2,60	14,5	0	14,5	0
24	1	0	3,31	23,5	9	14,5	0
25	0	1	5,92	75,1	0	14,5	60,6
26	1	1	6,26	84,0	9	14,5	60,5

Concluzii

La oxidarea cumenului, cu oxigen molecular, pentru obținerea hidroperoxidului de cumen s-au pus în evidență următoarele:

- activitatea catalitică a bromurilor de *n*-alchilpiridiniu (propil, butil, hexil);
- influența lungimii catenei alchil din bromurile de *n*-alchilpiridiniu asupra activității catalitice;
- influența solventului (ClBz, DMSO, piridina, AcCN, BzCN, NMP) și a concentrației catalizatorului asupra vitezei maxime de oxidare și a concentrației finale de hidroperoxid;
- ponderile cu care intervin inițiatorul, CHP sub influența NMP și catalizatorul în inițierea oxidării cumenului.

Bibliografie

1. FUKUI, K., KANAI, K., TAKEZONO, T. și KITANO, H., J.Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1964, p. 1131
2. KANAI, K., OHKUBO, K., KITANO, H. și FUKUI, K., Bull. Japan Petr. Inst., **7**, 1965, p. 52
3. FUKUI, K., OHKUBO, K. și YAMABE, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 312
4. OPEIDA, I.A. și ZALEVSKAIA, N.M., Neftehimia, **29**, 1989, p. 244
5. OPEIDA, I.A. și ZALEVSKAIA, N.M., Neftehimia, **27**, 1987, p. 626
6. OPEIDA I.A. și ZALEVSKAIA, N.M., GERASIMOVA, S.A. și MATVIENKO, A.G., Neftehimia, **28**, 1988, p. 544
7. OPEIDA, I.A. și ZALEVSKAIA, N.M., Neftehimia, **30**, 1990, p. 686
8. OHKUBO, K. și YASHINAGA, K., Bull. Chem. Japan Petr. Inst., **19**, 1977, p. 73
9. OHKUBO, K. și YAMABE, T., J. Org. Chem., **36**, 1971, p. 3199
10. ***, Organicum, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 189, 226
11. FUKUI, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p. 498
12. OHKUBO, K., YAMABE, T. și FUKUI, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1970, p. 1
13. RĂILEANU, N., Influența mediului asupra reactivității chimice, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1981, p. 263

Intrat în redacție: 19.1.1993

ION ILIUŢĂ
MARIN BULEARCĂ
ŞTEFAN CURCĂNEANU

Valorificarea unor amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici

III. Obţinerea unor plastifianţi esteri

C.Z.: 547.461.5

The paper presents the resuts of the esterification, with 2-ethyl-hexanol, of two aliphatic dicarboxylic acids, containing adipic, glutaric and succinic acids, and using mineral acid catalysts. The esters thus got were tested as plasticizers for polyvinyl chloride and a good compatibility with the polymer was established. The mechanical tests performed on the plasticized polymer showed a good plasticization of the polyvinyl chloride.

O cale eficientă de valorificare a acizilor dicarboxilici alifatici este de obţinere a plastifianţilor. Plastifianţii sunt substanţe organice lichide sau solide cu capacitate mare de solvatare şi gonflare şi care, cu polimeri înalţi, formează un sistem omogen [1]. Prin adăugarea de plastifianţi, produsul plastifiat îşi modifică proprietăţile fizice, precum şi performanţele în ceea ce priveşte prelucrarea sa. Un exemplu elocvent îl constituie policlorura de vinil care prin plastifiere, dintr-un material dur şi casant devine flexibil, moale, uşor prelucrabil. Policlorura de vinil consumă astăzi peste 70% din plastifianţii produşi [2]. Şirul exemplelor poate continua cu acetatul de celuloză care prin plastifiere duce la obţinerea unui produs ce poate fi prelucrat prin injecţie, cu nitroceluloza utilizată în industria lacurilor şi vopselelor înlăturându-i fragilitatea etc.

Clasa plastifianţilor cuprinde un domeniu larg de produse precum: compuşi organici polari, esteri, alcooli, cetone, amine, amide, substanţe organice nepolare (hidrocarburi, hidrocarburi clorurate) [3-6]. În general sunt substanţe cu masa moleculară mică, dar în ultimul timp au fost folosiţi cu bune rezultate plastifianţi polimeri [2] cu masa moleculară cuprinsă între 600-8000.

Din punctul de vedere al structurii chimice esterii sunt cei mai folosiţi ca plastifianţi. Se utilizează esterii acidului ftalic cu alcooli şi fenoli; esterii acidului ftalic cu alcooli alifatici cu cel puţin patru atomi de carbon în moleculă, cu fenoli; esterii acizilor dicarboxilici alifatici (acid sebacic, acid adipic) cu alcooli cu cel puţin şase atomi de carbon ; esteri ai glicolilor şi ai glicerinei etc. [7].

Plastifiantul de referinţă se consideră a fi dioctilftalatul şi în general ftalaţii cu alcooli C_6-C_{10} [8].

Prin plastifiere externă, temperatura de tranziţie de ordinul II a policlorurii de vinil rigide, care se situează între 75-80°C, poate fi urcată până la 140°C [9-10].

Volumul producţiei mondiale de plastifianţi esteri se apreciază a fi de 1,5 mil. t/an, iar tehnologiile se perfecţionează continuu, mai ales în sensul reducerii consumului specific de materii prime, care au o pondere de circa 90% din costul produsului finit [11].

De asemenea, monoesterii şi diesterii acizilor dicarboxilici mai au şi alte utilizări dintre care se amintesc agenţi emulgatori netoxici în unele preparate farmaceutice, în unele compoziţii termostabile de tip răşini poliamidice-epiclorhidrina pentru ambalaje în industria alimentară [12], pentru epuizarea totală a sărurilor de crom din soluţiile de tăbăcire a pieilor [13], sărurile de litiu ale monoesterilor se adaugă în unsorile consistente pentru inhibarea coroziunii [14,15] etc.

Prof. dr. ing. ION ILIUŢĂ şi ing. MARIN BULEARCĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială. Dr. ing. ŞTEFAN CURCĂNEANU, S.C. INCERCHIM S.A. Rm. Vâlcea

Partea experimentală

Luând în considerare datele de literatură, din care reiese că esterii acidului adipic sunt buni plastifianți, în această lucrare s-a propus esterificarea unor amestecuri de acizi alifatici dicarboxilici care rezultă ca produse secundare în procesul de obținere industrială a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanolului.

Într-un alt articol [16] s-a prezentat esterificarea unor acizi puri (adipic, glutaric), iar în lucrarea de față s-au folosit două materii prime și anume: amestecul A de compoziție procentuală de masă acid adipic 50,1%, acid glutaric 35,7% și acid succinic 14,2%, cu indice de aciditate = 823,5 mg KOH/g și $\overline{M}$ = 136 și amestecul B de compoziție procentuală de masă acid adipic 15,6%, acid glutaric 78,9% și acid succinic 5,5%, cu indice de aciditate = 842,8 mg KOH/g și $\overline{M}$ = 133. După cum se constată, cele două amestecuri *A* și *B* au aceiași componenți, în diferite proporții, rezultați din același amestec de produși de reacție. Este cunoscut că pe platforma industrială de la Săvinești prin oxidarea ciclohexanolului cu acid azotic rezultă ca produs principal acidul adipic, iar ca produs secundar un amestec de acizi dicarboxilici alifatici, care nu au o valorificare corespunzătoare. Prin diferite metode de prelucrare a acestei fracțiuni realizate la Săvinești au rezultat cele două amestecuri A și B, care au constituit materia primă pentru experimentul nostru.

S-a utilizat aceeași tehnică experimentală, prezentată în lucrarea [16], lucrându-se cu 2-etilhexanol în calitate de component hidroxilic. În continuare s-au testat calitățile de plastifianți ale unor esteri sintetizați.

Rezultate și discuții

Scopul determinărilor experimentale a fost obținerea diesterilor, astfel că raportul molar acizi:alcool a fost ales de 1:2,2, iar pentru scoaterea din sistem a apei de reacție s-a folosit xilenul. Drept catalizatori s-au utilizat acidul sulfuric, acidul fosforic și acidul clorhidric.

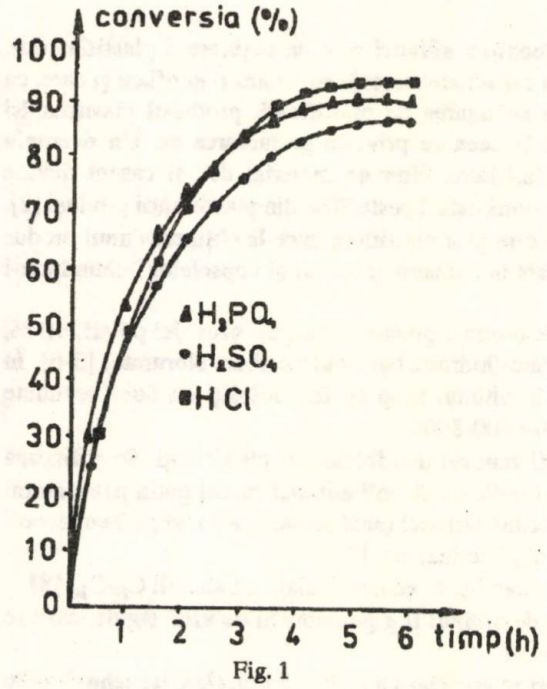


Fig. 1

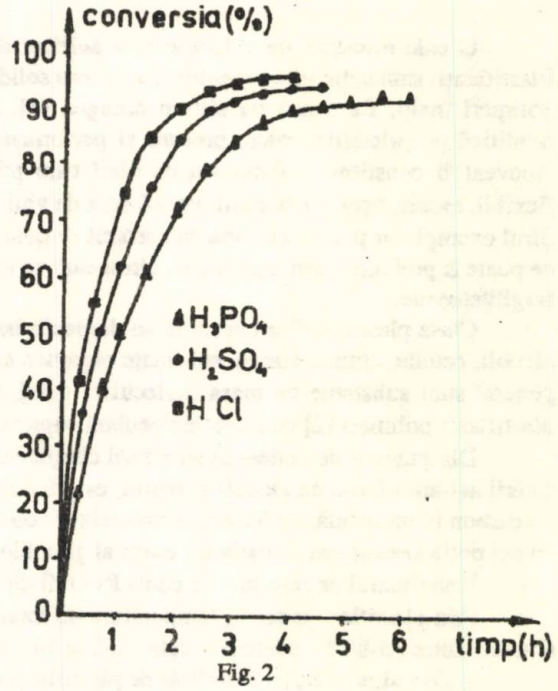


Fig. 2

Evoluția conversiei în timp pentru cei trei catalizatori la esterificarea amestecului A cu 2-etilhexanol este prezentată în figura 1. Conversia s-a determinat prin măsurarea scăderii acidității organice din masa de reacție. În figura 2 se prezintă evoluția conversiei la esterificarea amestecului B, în aceleași condiții. Se precizează că s-a calculat conversia în funcție de acizi.

Din datele graficelor rezultă că cei trei acizi utilizați au rol catalitic apărând totuși unele diferențieri și anume: amestecul A, mai bogat în acid adipic, dar și mai pur, de culoare alb cenușie se esterifică în proporție de 91,5% în prezența acidului fosforic după circa 6 h; în prezența acidului sulfuric se atinge o conversie de 93% după 4,5 h, iar cu catalizator acid clorhidric se obține cea mai ridicată conversie de 96% într-un timp ceva mai scurt de 4h. Totuși în prezența acidului sulfuric masa de reacție se înnegrește datorită unor reacții secundare.

Amestecul de acizi B se esterifică, dar cu viteză ceva mai mică şi la conversii, de asemenea, micşorate obţinându-se 85% în prezenţa acidului sulfuric, 91% în prezenţa acidului fosforic şi 93% cu acidul clorhidric.

Acestă diferenţă mică de comportare s-ar putea datora purităţii amestecului de acizi, amestecul B, de culoare gri vernil fiind mai puţin bun.

Esterii obţinuţi au fost purificaţi şi analizaţi, iar prin compararea valorilor determinate cu cele teoretice s-a constatat că esterii aveau o puritate de peste 97%.

Testarea calităţilor de plastifianţi ale esterilor obţinuţi s-a realizat pe policlorura de vinil, constatându-se în toate şarjele încercate o bună compatibilitate cu polimerul, nu exudează în timp, polimerul plastifiat se poate trage în folii şi se poate prelucra sub formă de furtun.

Reţeta de fabricare a foliilor albe este următoarea:

- PVC granule 63,4%;
- plastifiant 31,6%;
-stabilizator sulfat de plumb 4,4%;
- stabilizator stearat de calciu 0,6%.

Pentru folii negre compoziţia amestecului final este:

- PVC granule 65,3%;
- plastifiant 32,6%;
- stabilizator stearat de bariu 0,9%;
- stabilizator stearat de cadmiu 0,9%;
- negru de fum 0,3%.

După omogenizare în malaxor amestecul se trece pe maşina cu valţuri, încălzită la 160-165°C, unde se trag folii de diferite grosimi, între 0,05-1 mm. Din foliile cu grosimea de 1 mm s-au efectuat mai multe probe pe epruvete standardizate. Astfel s-au testat rezistenţa la tracţiune cu aparatul de tracţiune Zwick, alungirea la tracţiune şi rezistenţa la sfâşiere. Rezultatele acestor teste sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE TESTELOR MECANICE PE FOLIILE DE PVC PLASTIFIATE

Caracteristica	U.M.	Natura esterului					
		din amestec A cu catalizator			din amestec B cu catalizator		
		HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4
Rezistenţa la tracţiune	kgf/cm^2	203	198	203	200	197	201
Alungirea la tracţiune	%	414	400	412	405	398	405
Rezistenţa la sfâşiere	kgf/mm	6,2	5,8	6,1	6,0	5,7	6,1

Din datele tabelului 1 se constată că toate rezultatele obţinute sunt în limitele normale, uneori cu valori apropiate sau identice cu probele plastifiate cu dioctilftalat, considerat etalonul plastifianţilor. Comparând datele tabelului se constată că amestecul A dă valori ceva mai mari, explicaţia fiind conţinutul ceva mai ridicat în acid adipic, iar la probele cu catalizator acid sulfuric valorile sunt ceva mai coborâte, probabil datorită acelor reacţii secundare ce au loc la esterificare.

Concluzii

1. S-au esterificat două amestecuri de acizi dicarboxilici alifatici cu 2-etilhexanol.

2. Toţi acizii minerali utilizaţi au rol catalitic, fiind recomandat, totuşi, acidul clorhidric şi acidul fosforic.

3. Esterii obţinuţi au fost testaţi în calitate de plastifianţi pentru policlorura de vinil constatându-se o bună compatibilitate cu polimerul; rezultatele testelor mecanice recomandă utilizarea pe scară mai largă a esterilor respectivi în calitate de plastifianţi pentru policlorura de vinil.

Bibliografie

1. BARSTEIN, R.S. şi ERMOLAEV, G.S., Plastmasi, 47, nr. 10, 1970, p. 353
2. GACHTER, R. şi MULLER, H., Plastics Additives Handbook, Hauser Publishers, Viena, 1985
3. *** Brevet SUA nr. 3.502.620/1979
4. *** Brevet R.F. Germania nr. 3.602.671/1986
5. *** Brevet R.D. Germană nr. 229.993/1985
6. *** Eur. Pat. nr. 189.377/1986; cf. Chem. Abstr. **105**, 1986, 221052 g
7. *** Brevet R.F. Germania, nr. 3.325.130/1985
8. OLTEAN, D., Tehnologia plastifianţilor esteri, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980
9. *** Modern Plastics International, nr. 11, 1975, p. 70
10. *** Modern Plastics International, nr. 9, 1976, p. 46
11. *** Brevet Franţa, nr. 2.171.972/1973
12. SINGH, S.P., Acta Chim., nr. 5, 1974, p. 425
13. *** Brevet R.F. Germania, nr. 2.135.792/1978
14. KOHDAIR, A. şi MAHER, F., Rev. Rom.Chim., **28**, nr. 9-10, 1983, p. 921
15. *** Brevet SUA, nr. 4.482.764/1984
16. ILIUŢĂ, I., LUPU, A. şi BULEARCĂ, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 6, 1995, p. 522

Intrat în redacţie: 2 VIII 1993

Recenzie

SAECHTLING INTERNATIONAL PLASTICS HANDBOOK FOR THE TECHNOLOGIST, ENGINEER AND USER

(Manualul internaţional de materiale plastice a lui Saechtling pentru tehnologi, ingineri şi utilizatori) Ed. Carl Hanser, Munchen, Viena, New York, 1995, XVI + 644 p + Ghidul cumpărătorului 36 p

Lucrarea reprezintă ediţia a treia a versiunii engleze tradusă din limba germană a Manualului Internaţional de Materiale Plastice. Manualul întocmit de dr. Hansjürgen Saechtling a apărut în limba germană în 25 de ediţii începând din 1954. Versiunea în limba engleză a fost pregătită de profesorul Wilbrand Woebcken.

Lucrarea, sponsorizată de Society of Plastics Engineers, debutează cu un cuvânt înainte la versiunea engleză şi o prefaţă. Primele pagini (XI-XVI) conţin abrevierile întâlnite în text ca: ţara de origine a materialelor plastice şi numele comercial, abrevierile pentru homopolimeri, copolimeri, intermediari şi cauciucuri, abrevieri pentru cauciucuri şi relaţii pentru conversia unor unităţi de măsură anglo-saxone în sistemul SI.

Manualul este împărţit în opt capitole. În primul capitol - tehnologia materialelor plastice se prezintă: concepte generale; materiale termoplastice, termoseturi, răşini reactive, materiale plastice rigide, semirigide şi nerigide; polimeri pentru materiale plastice; polimeri modificaţi; curgerea polimerilor şi elasticitatea; aranjamente moleculare şi temperaturile de lucru; proprietăţile materialelor plastice; tipuri de materiale plastice; tendinţe de dezvoltare. Capitolul al doilea cuprinde literatura de specialitate referitoare la materialele plastice (reviste, cărţi ordonate pe tipuri şi ţări) până în prima jumătate a anului 1995. În capitolul al treilea sunt prezentate date legate de sinteza polimerilor, prelucrarea şi finisarea materialelor plastice, în subcapitolele: polimeri şi amestecuri; procedee de prelucrare prin nepresare şi presare la presiune joasă; comprimarea, injecţia şi formarea prin suflare; obţinerea de termoseturi semifabricate; materiale plastice semifabricate; extruderea materialelor plastice semifabricate; ţesături din materiale semiplastice; formarea şi îmbinarea materialelor plastice semifabricate. Cel de-al patrulea capitol, cel mai extins ca volum, tratează despre materialele plastice individuale şi cuprinde subcapitolele: materiale termoplastice, materii prime şi amestecuri de presare (preproduse şi produse speciale; poliolefine; polimeri pe bază de stiren; polimeri ai clorurii de vinil; polimeri conţinând fluor; polimeri ai metacrilatului de metil; poliacetali sau polioximetilene; poliamide şi poliuretani termoplastici; poliesteri lineari (semi) aromatici); materiale termoplastice semifabricate (standardizarea şi poansonarea ţevilor; polimerii stirenului; polimerii clorurii de vinil; fluoropolimerii; polimerii polimetacrilatului de metil; ingineria materialelor termoplastice; poliesteri termoplastici; esterii celulozei; filme pentru izolări electrice şi materiale pentru ambalaje: celuloză regenerată; materiale plastice artificiale din cazeină; materiale plastice prin termofixare; amestecuri de presare prin termofixare; semifabricate din materiale plastice termofixate; spume; progrese în domeniul materialelor plastice la temperatură înaltă). În capitolul al cincilea se prezintă pe scurt problema legăturilor dintre cauciucul natural şi sintetic şi între silani şi siliconi. Standardizarea constituie subiectul celui de-al şaselea capitol cu subcapitolele: organizarea internaţională şi naţională pentru standardizare; domeniile standardizării. În capitolul al şaptelea sunt descrise metodele de testare şi importanţa lor. În subcapitolele din această parte a lucrării se insistă asupra următoarelor aspecte: date de bază şi de prelucrare; proprietăţi fizice generale; rezistenţa la efectele mediului; migrarea şi permeaţia; unele formule pentru calcularea rezistenţei; proiectarea asistată de calculator şi fabricare. Ultimul capitol, al optulea, prezintă sub formă de tabele numele comercial (marcă depusă) al materialelor plastice ca materii prime şi bunuri semifabricate.

Un index pe subiecte facilitează găsirea datelor. Ca anexă, volumul cuprinde un ghid al cumpărătorului cu indicarea firmelor de unde se pot aproviziona clienţii din sectorul de prelucrare a materialelor plastice.

Manualul, foarte dens ca date, scris clar, precis şi concis constituie o sursă primară de informaţii utile pentru specialiştii din sectorul de prelucrare a materialelor plastice şi oferă, de asemenea, o introducere uşoară în domeniul prelucrării materialelor plastice pentru studenţii din învăţământul tehnic de specialitate. Recomandăm consultarea manualului, care este adus la zi, de către toţi cei interesaţi să cunoască date legate de prelucrarea materialelor plastice.

C. A. COCIAŞU

VASILE STANCIU
ELENA DAVID
DOINA ŞTEFĂNESCU

Separarea bioxidului de carbon din gazele naturale prin adsorbţie pe cărbuni site moleculare

C.Z.: 541.183:66.074

Molecular sieving carbons are carbonaceous adsorbents of increasing importance.
This paper describes the results of the study concerning the carbon molecular sieves (CMS) preparation and modification of pore structure.
Molecular sieving properties of various carbons were studied by measuring dynamic adsorption capacity for carbon dioxide under pressure swing adsorption (PSA) conditions.
Separation of carbon dioxide from landfill gas on CMS prepared in a laboratory unit designed for this purpose based on PSA cycle is also reported.

Dezvoltarea tehnologiilor de separare a gazelor este puternic legată de realizarea şi perfecţionarea adsorbanţilor selectivi de tipul site moleculare zeolitice (ZMS) şi cărbuni site moleculare (CMS).

În ultimul timp, o mare parte din procesele de separare a gazelor se realizează prin utilizarea CMS comerciali. Informaţiile publicate privind sinteza CMS sunt limitate, ele fiind confidenţiale sau patentate.

Cărbunii activaţi au o foarte largă distribuţie a porilor după rază (2÷20 000 Å) şi, ca urmare, aplicaţiile lor sunt reduse în comparaţie cu CMS pentru amestecurile gazoase, care conţin componente, ce diferă foarte puţin în dimensiuni moleculare.

Cărbunii site moleculare fac parte din familia cărbunilor activaţi şi pot fi obţinuţi prin diverse procedee care duc la îngustarea porilor la dimensiuni mai mici de 10 Å.

Îngustarea porilor produce o creştere a vitezei de difuzie pentru moleculele mici, în comparaţie cu cele mari, rezultând o separare rapidă a gazelor cauzată de diferenţele dintre dimensiunile moleculelor.

Cărbunii site moleculare au o serie de avantaje faţă de sitele moleculare zeolitice cum sunt: hidrofobicitatea înaltă, rezistenţa în mediu acid sau alcalin şi stabilitatea structurală la temperaturi înalte [1].

Separarea gazelor, utilizând procesul de adsorbţie la presiune variabilă (PSA), se realizează prin diferenţele dintre echilibrele de adsorbţie sau vitezele de adsorbţie ale componenţilor individuali pentru un adsorbant dat.

În cazul zeoliţilor, separarea gazelor este determinată de echilibrul de adsorbţie, în timp ce la CMS separarea este determinată de cinetica moleculară.

Cărbunii site moleculare reţin preferenţial O_2 din aer printr-o pătrundere rapidă a acestuia în micropori, realizând astfel îmbogăţirea sau separarea N_2 din aer.

Producerea adsorbanţilor selectivi de tipul CMS, cu capacitate ridicată, selectivitate cinetică mare faţă de O_2 în raport cu N_2, reprezintă un domeniu de mare interes ştiinţific şi practic [2].

În plus alte separări de gaze, ca de exemplu, purificarea Ar, separarea CO_2 şi CH_4 sunt realizate utilizând CMS [3-5].

Ca urmare a preocupărilor proprii privind realizarea adsorbanţilor selectivi de tipul CMS şi utilizarea lor la separarea gazelor, în această lucrare se prezintă:

- realizarea cărbunilor cu proprietăţi de sită moleculară (CMS) pentru separarea CO_2 dintr-un amestec multicomponent prin adsorbţie selectivă;

Chim. VASILE STANCIU, chim. ELENA DAVID şi fiz. DOINA ŞTEFĂNESCU, Institutul de Criogenie şi Separări Izotopice, Rm. Vâlcea

- datele obținute cu privire la caracteristicile de separare a CO_2 pe cărbunii preparați;
- rezultatele obținute la experimentările efectuate asupra separării CO_2 din gazul natural prelevat din zona Cușmed - Harghita.

Partea experimentală

Datele din literatura de specialitate [6-9] arată că se utilizează, ca materie primă pentru prepararea CMS, cărbunii de zăcământ (turba, lignitul, huila, antracitul), lemnul, cojile de nuci de cocos, sâmburii tari de fructe, cocsul de petrol și cocsul obținut prin piroliza materialelor plastice.

Procedeele de preparare a CMS sunt:

- tratamentul termic controlat al materialelor cărbunoase în atmosferă de gaz inert;
- impregnarea materialelor cărbunoase cu soluția unui polimer organic, care are greutate moleculară cel puțin 400, urmată de un tratament termic controlat și carbonizarea polimerului;
- cracarea unei substanțe organice, în urma căreia carbonul fin divizat rezultat, este depozitat în porii materialului cărbunos.

Modificând tratamentele, diametrul porilor poate fi reglat la dimensiunile dorite.

La procedeul propriu de preparare a CMS, s-a utilizat ca materie primă cărbunele de zăcământ huila* de Petrila (HP) și lemnul de prun (LP); schemele de flux fiind prezentate în figurile 1 și 2.

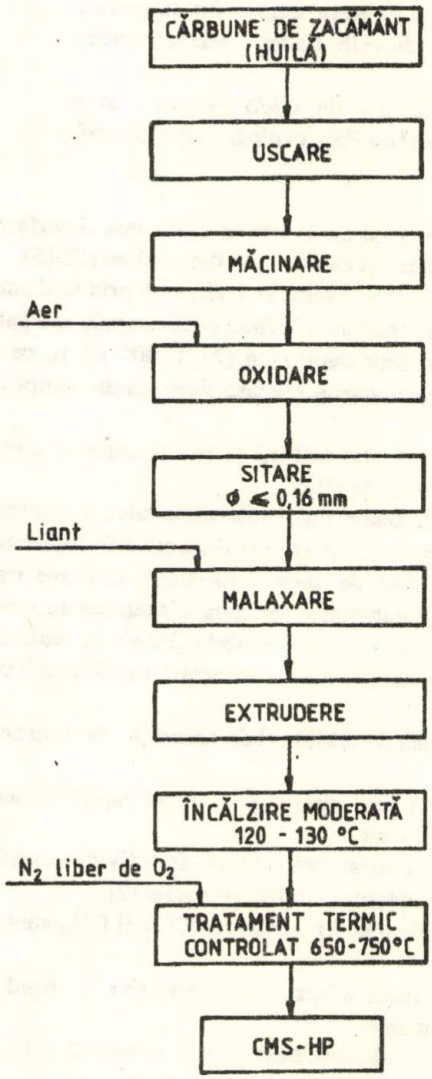


Fig. 1. Schema fluxului de preparare a cărbunilor site moleculare din huilă

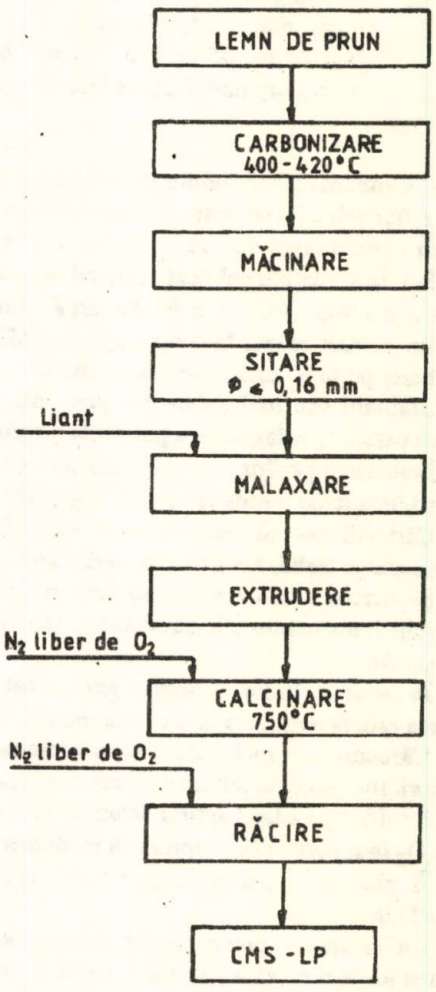


Fig. 2. Schema fluxului de preparare a cărbunilor site moleculare din lemnul de prun

Caracteristicile fizico- structurale ale CMS inițial preparați determinate prin metode fizice sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA FIZICO-STRUCTURALĂ A CMS - HP ŞI CMS - LP

Nr. crt.	Tipul de adsorbant	Densitatea aparentă, g/cm^3	Densitatea reală, g/cm^3	Densitatea în vrac, g/cm^3	Porozitatea, ε_p	Fracţie de goluri, ε_g	Volum specific de pori V_{sp}, cm^3/g
1	CMS-HP	0,96	1,42	0,47	0,33	0,67	0,35
2	CMS-LP	0,78	1,54	0,40	0,52	0,77	0,67

Pentru determinarea caracteristicilor de adsorbţie a CMS faţă de CO_2 s-a utilizat sistemul experimental a cărui schemă se prezintă în figura 3.

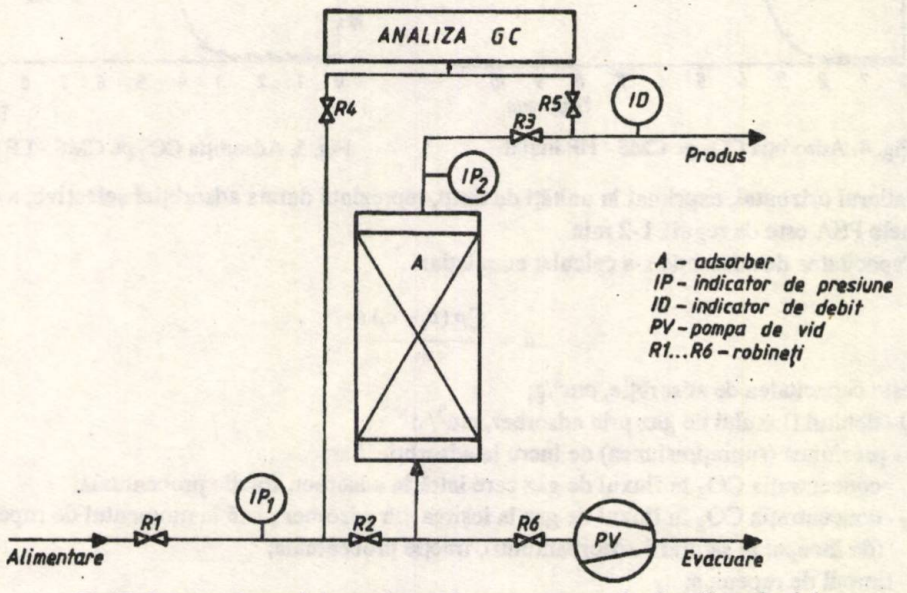


Fig. 3. Schema sistemului experimental pentru testarea adsorbanţilor selectivi

Elementele principale ale acestuia sunt:

- adsorberul *A*, încărcat cu CMS;
- pompa de vid preliminar, *PV*;
- robineţii R_1-R_6;
- indicatorul de debit *ID*;
- indicatorul de presiune IP_1, IP_2.

Sistemul experimental are la bază schema de lucru a unui sistem de separare prin adsorbţie la presiune variabilă (PSA) echipat cu un adsorber [10, 11] în care se succed etapele specifice procesului PSA - presurizare, adsorbţie, depresurizare şi evacuare prin vidare.

Operarea sistemului experimental se realizează în regim dinamic, iar urmărirea în funcţionare se realizează prin analiză gaz-cromatografică.

Alimentarea sistemului experimental s-a realizat cu gaz natural prelevat** sub presiune (aproximativ 60 bari) din zona Cuşmed - Harghita.

Compoziţia gazului natural determinată prin metoda de analiză gaz-cromatografică este în % vol. : CO_2 = 77,80; CH_4 = 12,22; N_2 = 9,0; O_2 = 0,38; He = 0,10; H_2O = 0,15 (punct de rouă - 17°C); $C_{2,3}$ = 0,35.

Pentru fiecare set de condiţii la experimentare: adsorbant - presiune de lucru - debit al fluxului de gaz prin adsorber s-a urmărit prin analiză variaţia în timp a concentraţiei de CO_2 la ieşirea din adsorber în scopul trasării curbelor de saturare.

Curbele de saturare prezintă un palier orizontal de-a lungul căruia concentraţia de CO_2 în fluxul de gaz la ieşirea din adsorber rămâne aproximativ constantă până la atingerea punctului de rupere, după care are loc o creştere spre valoarea iniţială (77,80% vol.) fenomen ce indică saturarea adsorbantului (fig. 4 şi 5).

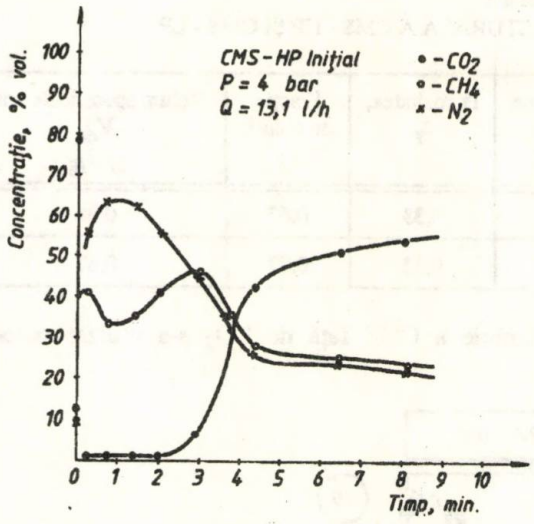


Fig. 4. Adsorbția CO_2 pe CMS - HP inițial

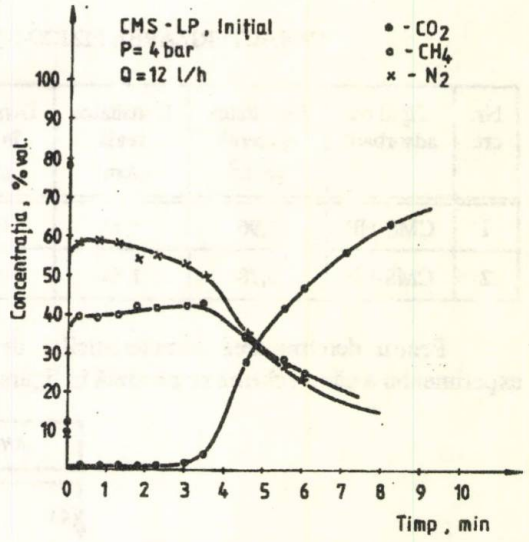


Fig. 5. Adsorbția CO_2 pe CMS - LP inițial

Palierul orizontal, exprimat în unități de timp, reprezintă durata adsorbției selective, a cărei valoare în sistemele PSA este de regulă 1-2 min.

Capacitatea de adsorbție s-a calculat cu relația:

$$a = \frac{Qp\,(c_i - c_f)\,t}{m} \qquad (1)$$

unde: a este capacitatea de adsorbție, cm^3/g;

Q - debitul fluxului de gaz prin adsorber, cm^3/s;

p - presiunea (suprapresiunea) de lucru la adsorbție, bar;

c_i - concentrația CO_2 în fluxul de gaz care intră în adsorber, fracție procentuală;

c_f - concentrația CO_2 în fluxul de gaz la ieșirea din adsorber până la momentul de rupere (de început al saturării adsorbantului), fracție procentuală;

t - timpul de rupere, s;

m - cantitatea de CMS introdusă în adsorber, g.

Caracteristicile de separare a CO_2 prin adsorbție selectivă la p=4 bari pe CMS-HP și CMS-LP inițiali sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE PENTRU ADSORBȚIA CO_2 PE CMS-HP ȘI CMS- LP INIȚIALI

Caracteristici la separare	Adsorbant	
	CMS-HP inițial	CMS-LP inițial
Capacitatea de adsorbție, a, cm^3/g [a]	3,55	7,80
Eficiența în separare, η, (%) [b]	99,50	99,20
Timpul de rupere, t_R, s [c] (Durata adsorbției selective)	120	140

[a] - calculată cu relația (1)

[b] - calculată cu relația: $\eta = \frac{c_a}{c_i}\ 100$

unde: c_a este concentrația CO_2 adsorbit în fază solidă;

c_i - concentrația inițială a CO_2 în fază fluidă (gazul de alimentare);

[c] - determinat din curba de saturare.

În scopul îmbunătățirii performanțelor la separarea CO_2, cărbunii cu proprietăți de sită moleculară CMS-HP și CMS-LP obținuți inițial, au fost supuși unor tratamente de modificare a structurii interne.

Astfel, CMS-HP Inițial, preparat conform fluxului prezentat în figura 1, a fost supus, în urma unor încercări preliminare, modificării de structură prin impregnare cu soluția unui polimer și tratat termic, după procedeul a cărui schemă de principiu se prezintă în figura 6, obținându-se CMS-HP Modificat I.

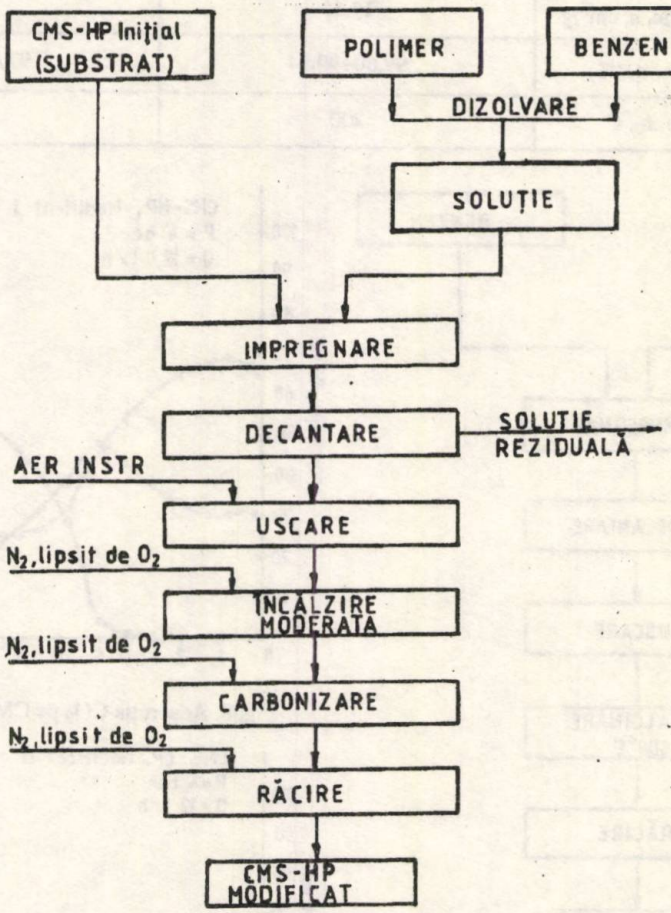


Fig. 6. Schema fluxului de obținere a CMS - HP Modificat

CMS - LP Inițial preparat după procedeul cu schema de flux din figura 2, a fost supus modificării de structură conform schemei din figura 7.

Procedeul de modificare a structuriii interne, indiferent de specificul lui, poate fi repetat de cât ori se consideră necesar.

S-a observat că adsorbantul CMS - HP Inițial supus o singură dată procedeului de modificare a structurii, (fig. 6) (CMS - HP, Modificat I), prezintă cele mai bune performanțe la separarea CO_2 din gazul investigat.

Adsorbantul CMS - LP Inițial a dat rezultate concludente la aceeași separare după realizarea procedeului de modificare a structurii (fig. 7), de două ori.

Prin reprezentarea grafică a concentrației CO_2 în fluxul de gaz la ieșirea din adsorber se obțin curbele de saturare.

Ca exemplu, în figurile 8 și 9 se prezintă curbele de saturare obținute la separarea CO_2 pe CMS - HP Modificat I și respectiv CMS - LP Modificat II la $p = 4$ bari și $Q = 12$ l/h.

Caracteristicile de separare a CO_2 prin adsorbție selectivă la $p = 4$ bari pe cele două sorturi CMS Modificate se arată în tabelul 3.

Tabelul 3

DATE PENTRU ADSORBȚIA CO_2 PE CMS-HP ȘI CMS-LP MODIFICAȚI

Caracteristica la separare	Adsorbant	
	CMS-HP Modificat I	CMS-LP Modificat II
Capacitatea de adosrbție, a, cm^3/g	14,53	16,92
Eficiența în separare, η, (%)	99,60÷99,94	97,43÷99,82
Timpul de rupere, t_R, s	200	285

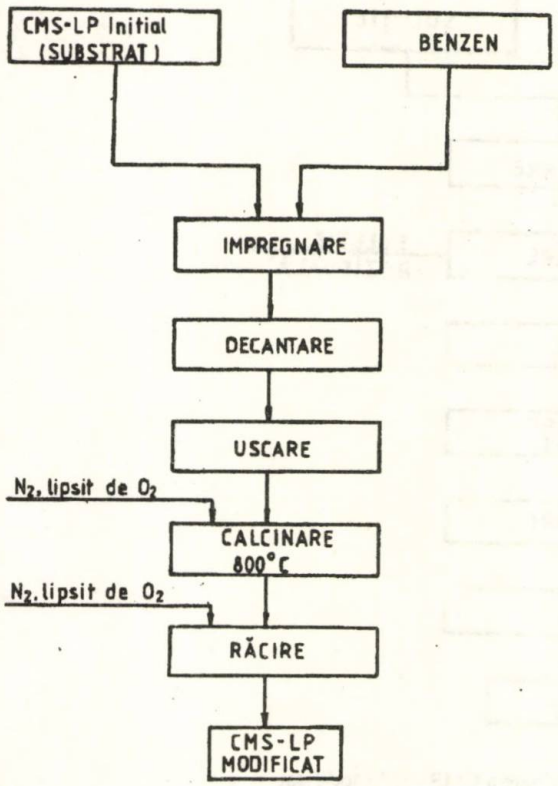


Fig. 7. Schema fluxului de obținere a CMS-LP Modificat

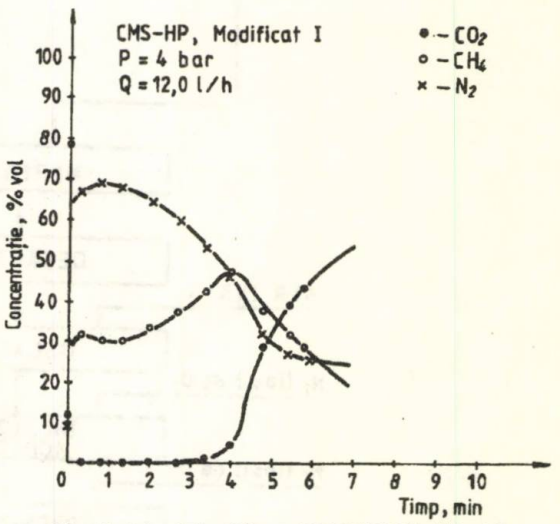


Fig. 8. Adsorbția CO_2 pe CMS-HP Modificat I

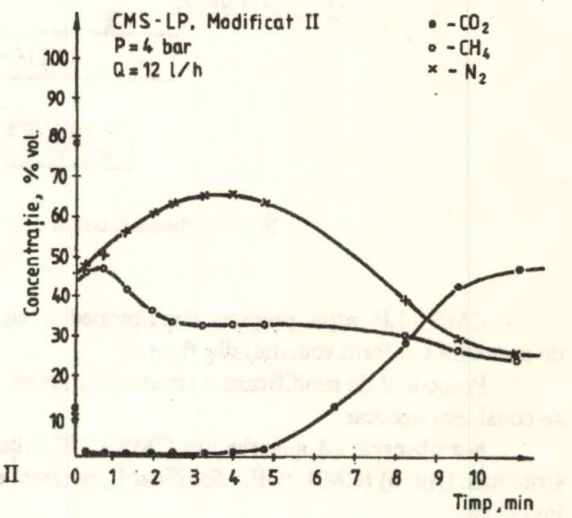


Fig. 9. Adsorbția CO_2 pe CMS-LP Modificat II

În scopul realizării unui flux tehnologic de separare a CO_2 din gazul natural prin adsorbție selectivă s-a proiectat și realizat instalația experimentală a cărei schemă de principiu se prezintă în figura 10.

Instalația se compune din:

- Filtrul F_1 pentru reținerea particulelor mecanice în suspensie cuprinse în gazul de alimentare;
- Adsorberul A_1 de uscare a gazului, destinat eliminării umidității din gazul de alimentare, este încărcat cu sită moleculară 13 x (415 g);
- Adsorberul A_2 cu cărbune activat de degazolinare (280 g) pentru reținerea hidrocarburilor C_2, C_3 și H_2S, eventual prezent;

Regenerarea adsorbanților din adsorberele A_1 și A_2 se realizează independent de instalație.

- Adsorberul A_3 cu cărbune selectiv, CMS-HP Modificat I (740 g) pentru separarea CO_2 prin adsorbție selectivă la presiune din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2 rămas după trecerea gazului natural prin A_1 și A_2.

Regenerarea se face prin depresurizarea adsorberului la presiunea atmosferică, urmată de cuplarea la pompa de vid preliminar (10^{-2} bari).

- Elementele AMC - locale, care permit controlul instalației cu privire la presiunea de adsorbție, debitul fluxului de gaz și valoarea vidului.

Instalația funcționează în mod continuu pentru fazele de filtrare, uscare și reținere a fracțiunilor C_2, C_3 și discontinuu pentru faza de reținere selectivă a CO_2, în sensul că în adsorberul A_3 se succed etapele specifice unui proces PSA.

Urmărirea separării în cele trei adsorbere se realizează prin analiză gaz-cromatografică, prelevarea probelor efectuându-se prin punctele "A_n" (fig. 10).

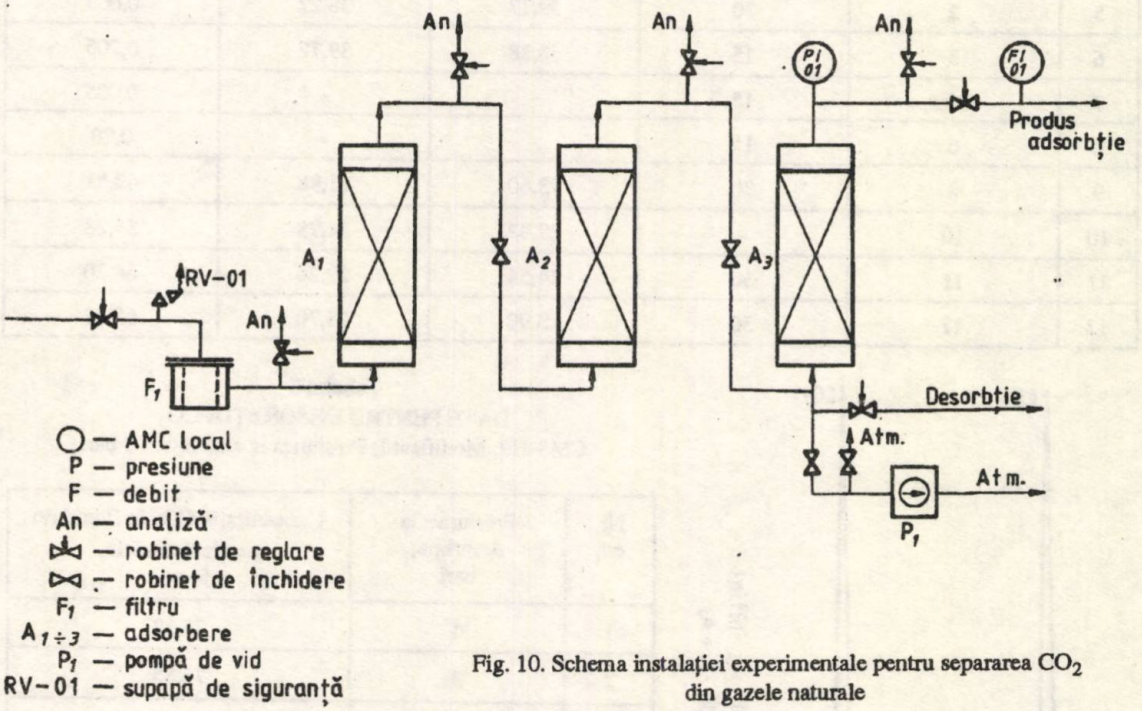


Fig. 10. Schema instalației experimentale pentru separarea CO_2 din gazele naturale

Separarea CO_2 din gazul natural a fost realizată în următoarele condiții:

- presiunea la adsorbție: 4 - 6 bari;
- debitul fluxului de gaz prin adsorbere în N l/h: 64,4; 72,0 și 96,0.
- viteza fluxului de gaz la secțiunea liberă în adsorberul A_3: $9{,}12 \times 10^{-3}$ m/s ÷ $1{,}4 \times 10^{-2}$ m/s;

Adsorberele A_1 și A_2 ajung la echilibru față de CO_2 în aproximativ 35 min, după care compoziția gazului privind N_2, CH_4 și CO_2 la intrarea în A_3 este aproximativ aceeași cu cea din gazul natural la intrarea în instalație.

Pentru fiecare set de condiții la experimentare, s-a urmărit, prin analiza gaz-cromatografică variația concentrației N_2, CH_4 și CO_2 la ieșirea din adsorberul A_3.

Rezultate și discuții

În figura 11 se prezintă diagrama de analiză a fluxului de gaz la intrarea în adsorberul A_3 încărcat cu CMS-HP Modificat I, iar în figura 12 se arată un exemplu de diagramă obținută la analiza fluxului de gaz la ieșirea din adsorberul A_3 în timpul adsorbției selective a CO_2, saturării adsorbantului și desorbției CO_2 la depresurizare.

O parte din rezultatele cantitative asupra separării CO_2 din gazul natural prin adsorbție selectivă și condițiile de lucru pe instalația experimentală se prezintă în tabelele 4 și 5 și figura 13.

Tabelul 4

VALORILE CONCENTRAȚIEI N_2, CH_4 ȘI CO_2 LA IEȘIREA DIN ADSORBERUL A_3
CMS-HP, Modificat I; $p = 5$ bari; $Q = 64,4$ Nl/h

Nr. crt.	Timp		Concentrație, % vol.		
	min.	s	N_2	CH_4	CO_2
1	-	15	50,45	47,55	0,005
2	-	45	55,75	42,60	0,005
3	1	15	58,93	39,06	0,005
4	2	-	59,95	38,05	0,005
5	2	30	59,77	38,22	0,005
6	3	15	58,28	39,72	0,005
7	4	15	-	-	0,005
8	6	15	-	-	0,20
9	8	30	23,60	31,88	42,51
10	10	-	17,92	24,78	55,28
11	11	30	14,54	19,26	64,20
12	17	30	13,90	18,70	65,42

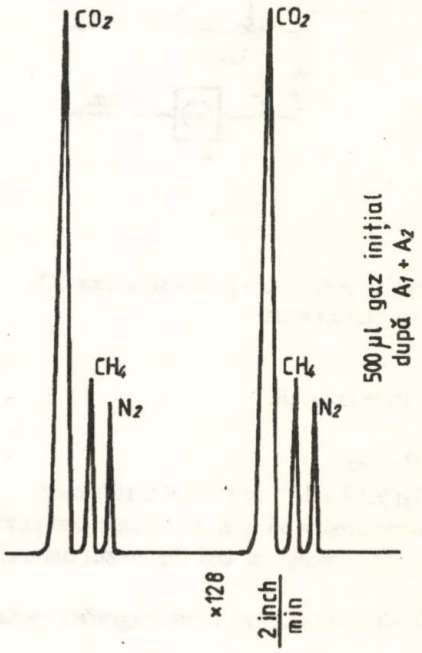


Fig. 11. Cromatograma amestecului de gaze N_2-CH_4-CO_2 la intrarea în adsorberul A_3

Tabelul 5

DATE PENTRU DESORBȚIA CO_2
CMS-HP, Modificat I; Presiunea la adsorbție : 5 bari

Nr. crt.	Presiunea la desorbție, bari	Concentrația CO_2 în fluxul de gaz la desorbție, % vol.
1	4	73,12
2	3	76,85
3	2	80,96
4	1	88,69
5	0,5	92,0
6	0,2	92,28
7	> 0	92,0

Din datele experimentale se observă:

- Reținerea umidității din gazul natural pe SM 13 X, punctul de rouă al fluxului de gaz la ieșirea din A_1 fiind de -36°C (aproximativ 172 ppm H_2O).
- Reținerea practic totală a hidrocarburilor C_2, C_3 pe cărbune activat de degazolinare.
- Adsorbția selectivă puternică a CO_2 din gazul natural pe CMS-HP Modificat, concentrația CO_2 în fluxul de gaz la ieșirea din instalație variind de la nivelul de urme (aproximativ 50 ppm) până la maxim 0,3% vol. în funcție de numărul de contactări ale fazelor și de mărimea vidului aplicat la desorbția finală a CO_2.

Eficiența în separarea selectivă a CO_2 este prin urmare de 99,6 ÷ 99,9% vol.

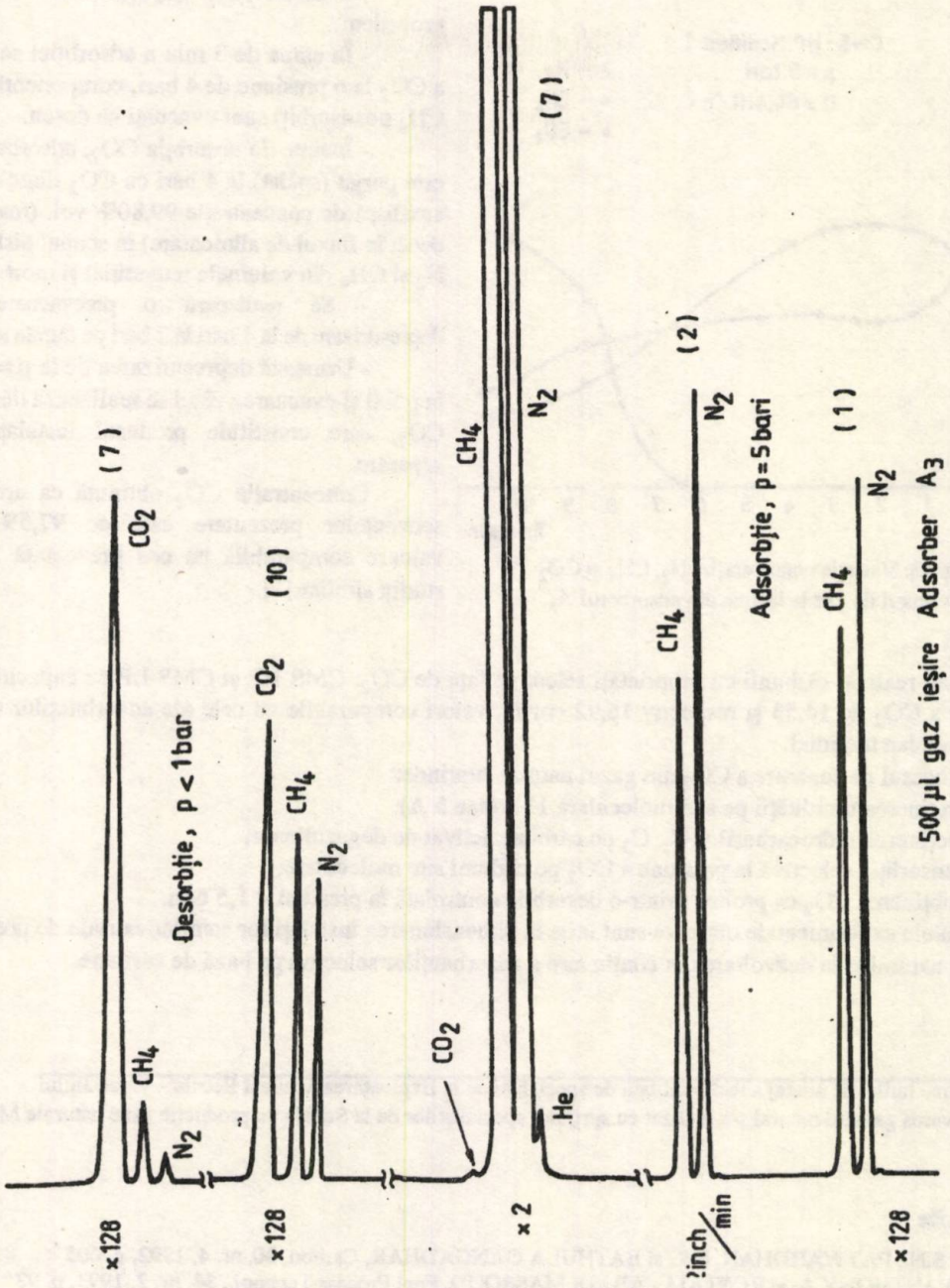


Fig. 12. Cromatograma amestecului de gaze la ieşirea din adsorberul A_3

Caracterul selectiv al CMS-HP Modificat este pus în evidenţă şi prin faptul că nu reţine hidrocarburile C_2, C_3 şi H_2O, în cazul unei alimentări directe cu gaz natural.

De asemenea, se observă că prin adsorbţia selectivă a CO_2, pe CMS-HP Modificat, în fluxul de gaz la ieşirea din A_3 apare o îmbogăţire în heliu de la 0,11% vol. (iniţial) la aproximativ 1,5% vol.

- Concentraţia CO_2 în fluxul de gaz obţinut prin depresurizare şi desorbţie (evacuare la presiuni <1,0 bar creşte la valoarea de 92,28% vol., fapt ce confirmă datele din literatură [5], conform cărora obţinerea CO_2 ca produs cu o concentraţie > 95% vol., într-un proces PSA nu este posibilă prin desorbţia realizată imediat după adsorbţie.

Motivul acestei comportări este legat de influenţa exercitată în sistemul de adsorbţie de către N_2 şi CH_4.

Obţinerea CO_2 la o concentraţie >95% vol. se realizează numai în condiţiile efectuării unor modificări în cadrul ciclului specific procesului PSA.

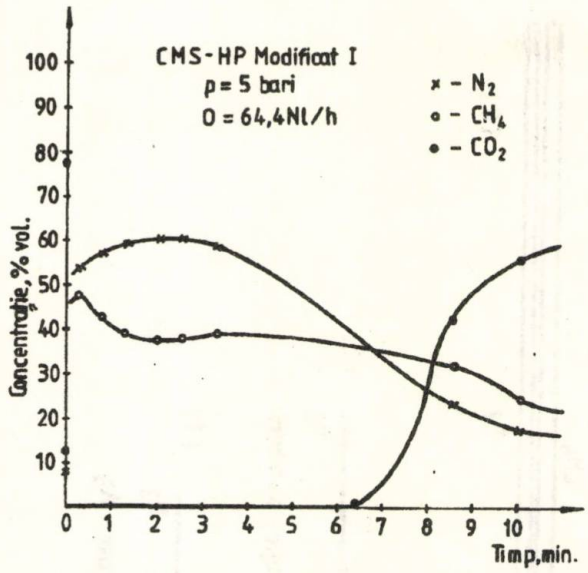


Fig. 13. Variația concentrației N_2, CH_4 și CO_2 în fluxul de gaz la ieșirea din adsorberul A_3

Ca urmare, s-a experimentat următorul procedeu:

- În etapa de 3 min a adsorbției selective a CO_2 la o presiune de 4 bari, componenții N_2 și CH_4 neadsorbiți sunt evacuați ca deșeu.
- Înainte de desorbția CO_2, adsorberul A_3 este purjat (spălat) la 4 bari cu CO_2 dintr-o sursă auxiliară de concentrație 99,80% vol. (mai mare decât în fluxul de alimentare) în scopul dislocuirii N_2 și CH_4 din volumele interstițial și mort.
- Se realizează o preevacuare prin depresurizare de la 4 bari la 2 bari pe durata a 3 min.
- Urmează depresurizarea de la p = 2 bari la p > 0 și evacuarea când se realizează desorbția CO_2, care constituie produsul instalației de separare.

Concentrația CO_2 obținută ca urmare a secvențelor prezentate este de 97,5% vol., valoare comparabilă cu cea prezentată într-un studiu similar [5].

Concluzii

S-au realizat cărbunii cu proprietăți selective față de CO_2: CMS-HP și CMS-LP cu capacitățile de adsorbție a CO_2 de 14,53 și respectiv 16,92 cm^3/g, valori comparabile cu cele ale adsorbanților similari produși pe plan mondial.

Procesul de separare a CO_2 din gazul natural cuprinde:

- reținerea umidității pe sită moleculară 13 x (sau 5 A);
- reținerea hidrocarburilor C_2, C_3 pe cărbune activat de degazolinare;
- adsorbția selectivă la presiune a CO_2 pe cărbuni site moleculare;
- obținerea CO_2 ca produs printr-o desorbție controlată la presiuni < 1,5 bari.

Datele experimentale obținute sunt utile la dimensionarea instalațiilor semiindustriale de prelucrare a gazului natural și la dezvoltarea în continuare a adsorbanților selectivi pe bază de cărbune.

* - Obținerea huilei de abataj a fost facilitată de specialiști de la Exploatarea Minieră Petrila - Valea Jiului
** - Prelevarea gazului natural s-a realizat cu sprijinul specialiștilor de la Schela de producție gaze naturale Mediaș.

Bibliografie

1. VYAS, S.N., PATWARDHAN, S.R. și BATHULA GANGADHAR, Carbon, **30**, nr. 4, 1992, p. 605
2. LIZZIO ANTHONY A. și ROSTAM - ABADI MASSOUD, Fuel Process Technol., **34**, nr. 2, 1993, p. 97
3. VERMA, S.K., Carbon, **29**, nr. 6, 1991, p. 793
4. VERMA, S.K. și WALKER JR., P.L., Carbon, **30**, nr. 6, 1992, p. 829
5. PILARCZYK, E. și SCHRÖTER, H.J., Gas Separation Technology, edited by E.F. Vansant and R. Dewolfs, Elsevier B.V., Amsterdam, 1990, p. 271
6. SUTT JR., R.F., Brevet SUA, 4.526.887, 2 iulie, 1985
7. SUTT JR., R.F., Brevet SUA, 4.528.281, 9 iulie, 1985
8. GAFFNEY, T.R., BRAYMER, T.A., FARRIS, T.S., CABRERA, A.L., COE, C.G. și ARMOR, J.N., Separation Technology, edited by E.F. Vansant, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994, p. 317
9. CABRERA, A.L., ZEHNER, J.E., COE, C.G., GAFFNEY, T.R., FARRIS, T.S. și ARMOR, J.N., Carbon, **31**, nr. 6, 1993, p. 969
10. MARTYN, S.Ray, Separation Science and Technology, **21**, nr. 1, 1986
11. TIDBALL, J.F., WARD, P.S. și PERRIS, F.A., Separation Technology, edited by E.F. Vansant and R. Dewolfs, Elsevier B.V., Amsterdam, 1990, p. 75

Intrat în redacție: 21.III.1995

SERGIU POPOIU
MARIA DIMOVICEANU

Contribuţii la granularea compoziţiilor sintetice de silice-alumină cu conţinut ridicat în silice

C.Z.: 661.183.82

The paper presents the research results got on extrusion - forming of the silica-alumina synthetic compositions having a high silica content (~ 70%).
By applying a hot mixing process to the silica-alumina cake, with silica-alumina microspheres (of the same chemical composition) and 5% organic acid solutions, an extrudable silica-alumina paste is obtained.
The cylindrical granules obtained have an uniform appearance, are mechanically resistant to crushing and have both the texture and catalytic activity adequate for the phenol purification process, via cumene. The above method also allows a higher turning to good value of the fraction microspheres undesired in the catalytic cracking catalyst preparation process.

Compoziţiile sintetice de silice-alumină cu un conţinut ridicat de silice, în general, peste 60% sunt folosite la prepararea catalizatorului clasic de cracare catalitică [1, 2], a catalizatorului pentru purificarea fenolului [3, 4], a catalizatorului pentru valorificarea produselor secundare cu punct de fierbere ridicat obţinute la sinteza dimetildioxanului din izobutenă şi formaldehidă etc. [5, 6].

Exceptând catalizatorul de cracare catalitică, care se utilizează industrial sub formă de microsfere, ceilalţi catalizatori menţionaţi se exploatează sub formă de granule cilindrice (extrudate).

Fasonarea în extrudate a acestor compoziţii este foarte dificilă şi devine din ce în ce mai grea odată cu creşterea conţinutului în bioxid de siliciu.

În articolele şi brevetele de specialitate publicate se dau puţine date privind modul de obţinere sub formă de granule cilindrice a acestor compoziţii sintetice, specificându-se numai forma finală a catalizatorilor [3, 4, 7-11].

Această lucrare prezintă unele încercări de preparare a granulelor cilindrice (extrudate), plecând de la o compoziţie în care conţinutul în bioxid de siliciu este în jur de 70%.

Partea experimentală

Compoziţia sintetică de silice-alumină se prepară prin coprecipitarea succesivă cu amoniac a hidrogelului de silice şi a sulfatului de aluminiu [12] la un *p*H final cuprins între 7 şi 7,2.

După precipitare, hidrogelul de silice-alumină se separă de soluţia mumă prin filtrare la vid.

Hidrogelul de silice-alumină turtă, astfel obţinut, cu o umiditate de aproximativ 80%, care constituie materia primă de bază pentru experimentări, s-a împărţit în două: o parte s-a spălat ca atare prin repulpare în apă demineralizată (raport apă: solid = 80/1 kg/kg) urmată de separarea soluţiei de spălare prin filtrare la vid, iar cealaltă parte s-a supus, după dispersare în apă, operaţiei de uscare prin atomizare. Microsferele de silice-alumină obţinute se spală, de asemenea, cu apă demineralizată la acelaşi raport apă : solid.

Prepararea pastei de silice-alumină cu proprietăţi extrudabile s-a făcut prin malaxare la cald, iar fasonarea pastei în granule cilindrice s-a realizat cu un extruder-presă, având duze cu diametrul de 3,5 mm.

Operaţiile de atomizare, malaxare, extrudere s-au executat atât la scară pilot, cât şi la nivel industrial.

După extrudere, granulele obţinute s-au uscat în etuvă la 110°C şi în final s-au calcinat la 600°C (pilot şi industrial).

S-au studiat în faza de omogenizare şi concentrare la cald, prin malaxare, următoarele amestecuri, care în final s-au supus operaţiei de fasonare în extrudate:

Dr.ing. SERGIU POPOIU şi ing. MARIA DIMOVICEANU, Institutul de Cercetare pentru Rafinării şi Petrochimie.

1. Malaxarea ca atare a hidrogelului turtă de silice-alumină, respectiv a microsferelor de silice-alumină obţinute prin atomizare (bază şi ciclon).

2. Malaxarea hidrogelului-turtă de silice-alumină, respectiv a microsferelor de silice-alumină în amestec cu diferiţi agenţi de fasonare, şi anume:

a) soluţii 4-6% acid azotic;

b) alumină tip pseudoböehmit în cantităţi de 10, respectiv 20% faţă de total solid din malaxor;

c) soluţie 5% acid acetic;

d) soluţie 5% acid oxalic;

e) soluţie 3, 5 şi 7% acid citric.

Alegerea agenţilor de fasonare s-a făcut atât din literatura de specialitate [13], cât şi pe baza experimentărilor proprii.

3. Malaxarea hidrogelului-turtă de silice-alumină în amestec cu microsferele de silice-alumină la care s-a adăugat ca agent de fasonare soluţia de 5% acid citric.

S-au studiat amestecurile:

1. Hidrogel-turtă de silice-alumină (T) cu microsferele de silice-alumină la baza atomizorului (MB), raport solid T: solid MB = 2 : 1 kg/kg;

2. Hidrogel-turtă de silice-alumină cu microsfere de silice-alumină obţinute la ciclonul atomizorului (MC), raport solid T: solid MC = 2 : 1 kg/kg;

3. Hidrogel-turtă de silice-alumină cu microsfere obţinute atât la bază, cât şi la ciclonul atomizorului, raport solid T: solid MC : solid MB = 2 : 1 : 1; 2 : 1 : 2; 2 : 2 : 1 şi 1 : 1 : 1 kg/kg/kg.

În toate cazurile, cantităţile de soluţii acide utilizate în faza de malaxare au reprezentat, în general, aproximativ 40% din totalul de solid introdus în operaţia de malaxare.

În ceea ce priveşte mecanismul de acţiune a agenţilor de fasonare de tip organic asupra hidrogelului de silice-alumină (turtă sau microsfere) pentru a obţine o pastă cu proprietăţi extrudabile, până în prezent în literatura de specialitate nu s-a discutat acest aspect.

De menţionat că cercetările de amestecare în malaxor a fracţiunii de microsfere rezultate la baza atomizorului, respectiv la ciclon (saci în cazul instalaţiei industriale de atomizare) cu hidrogel-turtă s-au efectuat în ideea valorificării deşeurilor rezultate în procesul de fabricare a catalizatorului de cracare catalitică. În cazul când nu se pune această problemă, se preferă utilizarea ambelor fracţiuni în faza de omogenizare şi concentrare la cald prin malaxare.

În experimentările efectuate s-a urmărit:

a) modul de comportare a pastei de silice-alumină, concentrată şi omogenizată în faza de extrudere;

b) aspectul exterior al extrudatelor înainte şi după activarea termică;

c) rezistenţa mecanică la zdrobire;

d) caracteristicile de textură ale produsului finit, după operaţia de activare termică controlată.

De asemenea, se prezintă şi comportarea catalizatorului în procesul de purificare a fenolului obţinut prin procedeul cumen.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 se arată caracteristicile fizico-chimice ale matricei - turtă de silice-alumină, respectiv ale microsferelor de silice-alumină rezultate în faza de uscare prin atomizare.

Tabelul 2 prezintă comportarea în faza de fasonare prin extrudere a amestecurilor obţinute după malaxare la cald a hidrogelului-turtă şi a microsferelor de silice-alumină, singure sau în amestec cu soluţii acide, respectiv a amestecului hidrogel-turtă şi a microsferelor cu diferite soluţii acide în care raportul solid turtă: solid microsfere diferă de la caz la caz (tabelul 1).

Caracteristicile de textură şi rezistenţă mecanică ale catalizatorilor finiţi sunt date în tabelul 3, iar în tabelul 4 se expun datele de activitate a catalizatorilor preparaţi la purificarea fenolului.

Din datele prezentate în tabelul 1 rezultă că materia primă de la care se pleacă prezintă un conţinut în SiO_2 cuprins între 69,51 şi 75,91%, iar conţinutul în Na_2O şi Fe_2O_3 este între 0,1 şi 0,5%, respectiv 0,1 şi 0,3%, adică în general sub 1% în cazul Na_2O şi sub 0,5% pentru Fe_2O_3.

În ceea ce priveşte distribuţia granulometrică a microsferelor de silice-alumină, nu apar diferenţe mari între probe, maxim fiind în domeniul 10-40 μ pentru probele obţinute la baza atomizorului utilizat în pilot şi între 20-60 μ pentru probele obţinute la baza atomizorului industrial. La microsferele de silice-alumină rezultate la ciclonul atomizorului pilot granulele au maxim de granulaţie între 2,5 şi 40 μ, în timp ce granulele obţinute în filtrele-saci ale atomizorului industrial nu prezintă diferenţe granulometrice faţă de acelea obţinute la baza atomizorului.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE MATRICEI-TURTĂ ȘI ALE MICROSFERELOR OBȚINUTE PRIN ATOMIZAREA ACESTEIA ÎN PILOT, RESPECTIV ÎN INSTALAȚIA INDUSTRIALĂ *

Probe / Analize		P1			P2			P3			I		
		Turta	Microsfere atomizor		Turta	Microsfere atomizor		Turta	Microsfere atomizor		Turtă	Microsfere atomizor ind.	
			Baza	Ciclon		Baza	Ciclon		Baza	Ciclon		Baza	Ciclon (saci)
Analiză chimică % gr.	SiO_2	73,35	73,10	73,5	75,91	75,37	75,73	69,51	70,30	70,47	70,8	70,1	70,2
	Al_2O_3	25,93	26,00	25,7	23,94	23,73	23,91	30,01	29,32	29,00	28,4	28,6	29,1
	Na_2O	0,47	0,41	0,5	0,05	0,06	0,04	0,30	0,29	0,32	0,5	0,6	0,43
	Fe_2O_3	0,22	0,27	0,29	0,1	0,12	0,09	0,18	0,17	0,20	0,30	0,28	0,25
Analiză granulometrică % gr.	< 2,5 μ		–	21,7		–	0,5		7,5	4,3		–	–
	2,5-5 μ		17,4	46,2		0,9	5,4		6,3	10,5		3,3	6,9
	5-10 μ		12,4	17,1		4,2	37,8		8,3	23,4		–	–
	10-20 μ		25,8	10,4		29,0	40,6		12,4	28,0		13,5	12,3
	20-40 μ		31,2	4,3		59,8	15,3		27,2	23,2		41,0	30,8
	40-60 μ		9,6	0,3		5,3	0,4		30,4	9,7		30,0	27,6
	60-80 μ		2,3	urme		0,8	urme		5,7	0,8		8,1	13,3
	80-100 μ		0,9	–		–	–		1,4	0,1		2,8	5,4
	> 100 μ		0,4	–		–	urme		0,8	–		1,3	3,7

* P = Probă preparată la scara pilot
I = Probă preparată în instalație industrială

Tabelul 2

COMPORTAREA LA EXTRUDERE A COMPOZIȚIILOR DE SILICE-ALUMINĂ DIN TABELUL 1 *

Nr. probă	Precursor — tabelul nr. 1	Raport solid Turtă : solid Microsfere, kg/kg	Soluții acide	OBSERVAȚII privind operația de extrudere și aspectul extrudatelor înainte și după activare termică
1	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare			Pasta obținută prin malaxare nu prezintă proprietăți extrudabile. Prin presare separă apa.
2	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare		HNO_3 4-6 %, 0,48-1,42 cm^3/g	
3	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare		10-20% psBδ HNO_3 4-6%; 0,4-1 cm^3/g	Pasta obținută prin malaxare se extrude ușor, extrudatele fiind uniforme. După calcinare extrudatele nu crapă
4	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare		Soluție 5% acid acetic, 40% din solid	Pasta rezultată prin malaxare s-a extrus parțial. Extrudatele obținute sînt zimțate. La calcinare crapă.
5	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare		Soluție 5% acid oxalic, 40% din solid	
6	Turta $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I ca atare		Sol. 5% acid citric 40% din solid	Pasta prezintă proprietăți extrudabile. Extrudatele obținute sînt uniforme. După calcinare acestea crapă.
7	Microsfere $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I (BșauC) ca atare			Pasta concentrată nu are proprietăți extrudabile.
8	Microsfere $P\bar{I}$-$I\bar{I}\bar{I}$ și I (BșauC) ca atare		Sol. acide 2-4,6 %	Pasta rezultată se extrude parțial, separă apa.
9	Turta $P\bar{I}$ + microsfere baza $P\bar{I}$	2:1	soluție 5% acid citric, 40% din solid	Pasta de silice-alumină după concentrare și omogenizare are proprietăți extrudabile. Se extrude ușor, extrudatele formate sînt uniforme, iar după activarea termică își menține diametrul și nu crapă. $P_{ext.} \leq 100$ atm.
10	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere ciclon $P\bar{I}$	2:1		
11	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	2:1:1		
12	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	2:1:2		
13	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	2:2:1		
14	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	1:1:1		
15	Turtă $P\bar{I}\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}\bar{I}$	2:1:1		
16	Turtă $P\bar{I}\bar{I}\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}\bar{I}\bar{I}$	2:1:1		
17	Turtă I_1 + microsfere bază + soci I	2:1:1		
18	Turtă $P\bar{I}$ + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	2:1:1	Sol. 3% acid citric 40% din total solid	Pasta formată se extrude greu la presiuni de extrudare mari ($\geq$ 100 atm.)
19	Turtă I_1 + microsfere bază + ciclon $P\bar{I}$	2:1:2	Sol. 7% acid citric 40% din total citric	Pasta de silice-alumină se extrude ușor, extrudatele sînt uniforme.

*) psBδ = alumină tip pseudo-böehmit
P = preparat în pilot
I = preparat în instalație industrială
B = bază atomizor ; C = ciclon atomizor

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICO-TEXTURALE ALE CATALIZATORILOR PREPARAȚI DIN AMESTECURI SINTETICE DE SILICE-ALUMINĂ (TABELUL 2) COMPARATIV CU CELE ALE CATALIZATORULUI INDUSTRIAL DIN IMPORT

Număr catalizator (tabelul 2)	Suprafața specifică, m^2/g	Volumul total de pori, cm^3/g	Raza medie a porilor, Å	Distribuția porilor, %							Rezistența mecanică la zdrobire, Kgf/granulă
				5 - 25 Å	25-50 Å	50-100 Å	100-300 Å	300-10^3 Å	10^3-10^4 Å	10^4-7510^3 Å	
3 (P_1)	290,9	0,88	60,20	23,6	15,5	12,0	7,7	9,1	22,4	9,6	1,9
3 (P_2)	310,4	0,67	43,50	8,81	62,46	21,31	1,08	3,01	1,33	2,0	2,8
6 (P_1)	289,4	0,50	33,40	50,77	26,51	6,93	6,38	4,48	4,05	0,9	3,7
6 (P_3)	317,4	0,68	43,16	53,03	2,97	4,80	15,03	3,27	18,00	22,30	2,2
9	284,9	0,73	51,9	17,99	9,75	13,76	18,44	3,26	19,55	17,25	1,85
10	271,04	0,77	56,9	10,43	67,33	9,93	7,07	2,18	2,18	0,88	2,4
11	295,55	1,0	68,1	2,97	54,02	12,16	1,29	3,00	13,03	13,53	1,26
12	301,89	0,96	63,69	5,54	54,64	3,65	1,06	4,00	19,07	12,04	1,70
13	208,76	1,00	95,91	13,72	49,44	6,58	0,96	3,21	18,04	8,01	2,02
14	315,3	0,92	58,46	11,41	42,66	11,66	1,42	3,03	13,51	16,31	1,25
15	331,1	0,85	51,82	11,54	43,47	19,30	2,17	3,18	7,11	13,23	1,50
16	319,91	0,79	49,61	29,71	3,78	6,43	18,52	5,43	35,04	1,09	3,2
17	281	0,83	59,51	23,72	28,77	5,41	6,51	3,07	14,72	17,8	1,9
18	271,6	0,77	56,5	26,47	5,59	7,31	26,13	3,44	28,56	2,50	1,80
19	276,97	0,71	51,37	34,36	13,59	9,68	1,88	4,07	16,19	20,23	1,45
Catalizator industrial import.	279,77	0,67	47,37	25,67	32,48	10,14	5,65	14,40	8,57	3,12	1,25

Tabelul 4

COMPORTAREA CATALIZATORILOR ICERP ŞI INDUSTRIAL DIN IMPORT LA PURIFICAREA FENOLULUI OBŢINUT PRIN PROCEDEUL CUMEN

Materie primă catalizatori (tabelul 3) / Impurităţe (ppm)	Materie primă I	Cat. ind. import	Cat. pilot 11	Materie primă II	Catalizatori ICERP prep. în pilot					Cat. ICERP obţinut industr.	Cat. industrial import
					12	13	14	15	16	17	
Acetonă	771	364	851	8	3	127	149	155	227	130	288
Benzen	-	1108	35	26	60	541	658	592	1748	728	1327
Oxid de mesitil	618	2	1	584	15	16	15	25	17	15	18
Cumen	134	201	90	337	41	1924	1807	2166	3375	4735	3180
α-metil-stiren	436	17	27	44	-	-	-	-	-	-	-
n-benzo-furan	211	6	18	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetat de fenil	69	-	32	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetofenonă	116	-	10	-	120	77	62	97	79	63	80
$\sum x_i$	1714	572	1024	20250	8010	9286	11541	11829	4474	4500	8154
$\sum$ impurităţi	3969	2270	2088	21249	8249	11971	14232	14864	9920	10.171	13.047

Referitor la comportarea la extrudere a compoziţiilor de silice-alumină omogenizate şi concentrate la cald, prin malaxare (tabelul 2), rezultă următoarele:

1. Hidrogelul-turtă şi microsferele fie de la baza, fie de la ciclonul (filtrele-saci) atomizorului, ca atare, nu prezintă proprietăţi extrudabile.

2. Hidrogelul-turtă sau microsferele de silice-alumină în amestec cu soluţii 4-6% de acid azotic nu prezintă proprietăţi extrudabile. În schimb, amestecarea cu soluţie 5% de acid acetic, de acid oxalic şi de acid citric realizează extruderea în cazul hidrogelului-turtă, însă extrudatele ies zimţate, iar pentru microsfere operaţia de extrudere este parţială.

3. Amestecurile de hidrogel-turtă, respectiv microsfere cu 10-20% psBö şi soluţii 4-6% HNO_3 duc la paste care se extrudează uşor, extrudatele prezentând un aspect uniform. Dar introducerea de alumină psBö creează modificări în compoziţia chimică a catalizatorului acţionând asupra raportului SiO_2/Al_2O_3, ceea ce în final micşorează activitatea catalitică a acestuia.

4. Amestecarea în malaxor la cald a hidrogelului-turtă şi a microsferelor de silice-alumină, indiferent de raportul de solid dintre ele în prezenţa soluţiei de 5% acid citric duce la obţinerea (după concentrare) unei paste cu proprietăţi extrudabile, în care extrudatele formate sunt uniforme, iar după activarea termică controlată a acestora îşi menţin diametrul şi nu crapă.

5. În ceea ce priveşte influenţa concentraţiei soluţiei cu acid citric, datele prezentate în tabelul 2 pun în evidenţă faptul că în cazul soluţiilor cu concentraţii mai mici de 3% în acid citric, operaţia de extrudere se realizează greu, în timp ce cu soluţii având concentraţii în acid citric mai mari de 3%, pasta se extrude uşor. Din motive economice se optează pentru soluţia de acid citric 5%.

Caracteristicile fizico-texturale ale catalizatorilor preparaţi (tabelul 3) în condiţiile arătate în tabelul 2 pun în evidenţă pentru toţi catalizatorii ICERP suprafeţe specifice comparabile cu ale catalizatorului industrial din import, şi anume între 208 şi 331 m^2/g faţă de 280 m^2/g. Volumul total de pori este între 0,5 şi 1 cm^3/g la catalizatorii ICERP, faţă de 0,7 cm^3/g la catalizatorul industrial din import.

Rezistenţa mecanică la zdrobire este ceva mai bună la catalizatorii ICERP (1,25-3,7 kgf/granulă) decât la catalizatorul industrial din import (1,25 kgf/granulă).

Catalizatorii ICERP testaţi în aceleaşi condiţii de lucru (T 200°C, P = atm, raport apă: fenol, kg/kg = 1:50) şi pe aceeaşi materie primă (fenol impur) prezintă o activitate catalitică la purificarea fenolului comparabilă cu a catalizatorului industrial din import (tabelul 4). De exemplu, conţinutul în oxid de mesitil fiind sub limita admisă de 50 ppm).

Concluzii

Pentru granularea în extrudate a compoziţiilor sintetice de silice-alumină cu conţinut ridicat în silice (turtă şi/sau microsfere) este necesar să se facă o omogenizare şi concentrare la cald (prin malaxare) a acestora în prezenţă de soluţii 5% acizi organici (40% din total solid) - în special acid citric. Extrudatele obţinute au aspect uniform, sunt rezistente mecanic şi prezintă o textură şi o activitate catalitică adecvată procesului de purificare a fenolului.

Totodată, prin procedeul menţionat se poate valorifica superior fracţiunea cu dimensiuni granulometrice nedorită rezultată în procesul de preparare a catalizatorului microsferic de cracare catalitică.

Bibliografie

1. *** Brevet SUA 3.437.603, 1969
2. *** Brevet RFG 2.228.013, 1973
3. *** Brevet Franţa 1.445.829, 1966
4. *** Brevet SUA 2.910.511, 1959 şi 3.442.958, 1969
5. *** Brevet Japonia 7.438.249, 1974
6. *** Brevet Japonia 7.438.250, 1974
7. MENEAILO, A.T., POCROVSKAIA, I.E., AEROE, M.E., GUROVICI, R.E., VOLKOVA, T.S., SILNIKOVA, A.G., EAKOVLEVA, A.K. şi KLEVŢOVA, M.I., Himiceskaia prom., nr. 2, 1970, p. 92
8. KIESSLING, W., KRAFT, I., MOLL, K.K. şi PELZING, K., Chem. Techn., **23**, nr. 7, 1971, p. 423
9. *** Brevet Anglia 1.108.327, 1968
10. *** Brevet UOP 6.510.040, 1966 (CA: 65-3795 c)
11. *** Brevet Franţa 1.515.588, 1968
12. POPOIU, S., PANĂ, F., DIMOVICEANU, M. şi PUTARU, L., Brevet RO 99518, 1989
13. Brevet SUA 3.840.477, 1974 şi 4.107.087, 1978

Intrat în redacţie: 8.X.1993

BUJOR GABRIEL ALBU
DANIELA RAŢĂ
GHEORGHE NECHIFOR
GEORGETA POPESCU

Membrane în procesele de separare

VI. Caracterizarea membranelor microporoase

C.Z.: 66.066.6

The membranes utilization in the separation processes is conditioned by a complex morphological, structural and process - performances characterization.

The paper presents the usual characterization methods employed in the micro - and ultrafiltering processes. From the following characterization methods: scanning electronic microscopy, bubble-point, mercury porosimetry, gas adsorption - desorption, permoporometry, thermoporometry, standard systems filtering and solvents permeation, the researcher must choose a morphology visualization method, a pore size - determination and size distribution on, and complementarily, a method for determining the hydrodynamic performances.

Ştiinţa membranelor se bucură în prezent de un mare interes, motivat de multitudinea de aplicaţii practice impuse ca procedee şi tehnologii neconvenţionale. Datorită avantajelor economice deosebite, procesele de separare prin membrane justifică explozia de interes din ultimii 25 de ani în domeniul obţinerii şi utilizării membranelor sintetice [1].

Aria de aplicare a tehnologiilor cu membrane este deosebit de vastă, ea plecând de la desalinizarea apei de mare, sterilizarea apei şi aerului, recuperarea substanţelor utile din efluenţi, depoluarea apelor reziduale, recuperarea proteinelor şi ajungând la realizarea rinichiului, pancreasului şi plămânului artificial [2].

Deşi performanţele sistemelor comerciale de separare cu membrane sunt satisfăcătoare, elementele esenţiale ale mecanismelor de separare prin membrane nu sunt cunoscute în totalitate. Această aparentă contradicţie este motivată de complexitatea structurii fizico-chimice a membranelor de transport [3, 4]. Cunoaşterea cât mai exactă a structurii membranelor şi a proprietăţilor de transport se poate realiza numai prin corelarea diverselor tehnici de caracterizare.

Membranele trebuie să fie caracterizate pentru a putea preciza care dintre ele pot fi utilizate la o anumită separare sau clase de separări. O modificare minoră într-unul din parametrii de formare a membranelor poate duce la modificarea structurii (stratului activ), ceea ce poate duce la rândul său la efecte drastice în performanţele membranei. Caracterizarea membranei trebuie să coreleze în mod obligatoriu proprietăţile structurale ale membranelor cum sunt: mărimea porilor, distribuţia mărimii porilor, volumul liber şi cristalinitatea cu proprietăţile de separare ale membranelor cum sunt: fluxul de apă distilată, retenţia solvitului, coeficienţii de difuzie, factorii de separare, hidrofobicitatea, afinitatea specifică etc.

Conceptul de mărime a porilor constituie caracteristica cea mai utilizată la membranele poroase.

Pentru a evita confuzia în definirea membranelor poroase, se utilizează termenul "poros" atât pentru membranele de microfiltrare, cât şi pentru cele de ultrafiltrare, în locul definiţiei utilizate frecvent de microporoase. Definiţia de poros este în acord cu definiţiile adoptate de IUPAC [5].

- macropori > 50 nm;
- mezopori 2 < mărimi pori < 50 nm;
- micropori < 2 nm.

Conform definiţiilor adoptate de IUPAC membranele de microfiltrare (MF) sunt medii poroase conţinând macropori, membranele anizotrope de ultrafiltrare (UF) sunt medii poroase conţinând mezopori,

Fiz.BUJOR GABRIEL ALBU, ing.DANIELA RAŢĂ,dr. ing. GHEORGHE NECHIFOR şi dr.chim. GEORGETA POPESCU, Centrul de Cercetare pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane S.A., Bucureşti

iar cele destinate nanofiltrării (NF) şi osmozei inverse (OI) sunt medii poroase conţinând micropori (tabelul 1).

Tabelul 1

PROCESE DE SEPARARE PRIN MEMBRANE [4]

Procese de membrană	Raza porilor	Mecanism de separare	Caracteristici membrane
Microfiltrare	10-0,1μm	sitare	izotrope; ε = 10-50%
Ultrafiltrare	50-2 nm	sitare	anizotrope
Nanofiltrare	1 nm	convecţie-difuzie	anizotrope
Osmoză inversă	1-0,1 nm	dizolvare-difuzie	anizotrope
Dializă	10-0,1 nm	difuzie efectivă	porozitate mare; $\varepsilon \approx 50\%$
Electrodializă	10-0,1 nm	diferenţă de sarcină electrică	diferenţă de sarcină potenţial ζ
Separarea gazelor	< 0,1 nm	dizolvare-difuzie	anizotrope
Pervaporaţie	< 0,1 nm	dizolvare difuzie	anizotrope

Abordarea teoretică a structurii şi performanţei membranei necesită includerea parametrilor structurali şi de performanţă într-un model unitar [6]. Elaborarea unui astfel de model este foarte dificilă, singurul model consistent realizându-se în cazul dializei [7-9]. Aceasta se datorează nu numai structurii explicite a membranei ci şi complexităţii mecanismelor de transport şi fenomenelor interferente cum este polarizarea de concentraţie care duce la colmatare. Mason şi Wendt au explicat dificultatea elaborării de modele prin faptul că un parametru specific de performanţă poate fi atins de mai multe structuri membranare. Teoria elaborată de Mason este bazată numai pe modelare matematică; rezultatele acesteia nu includ fenomene interferente, cum ar fi polarizarea de concentraţie [13].

În consecinţă, parametrii determinaţi în cursul procesului de caracterizare dau o estimare generală a structurii şi proprietăţilor de transport al membranei, însă nu pot anticipa comportarea membranei în separarea sistemelor reale [10,11]. Din acest punct de vedere determinarea parametrilor structurali constituie primul pas către "caracterizarea totală" a membranei. Aceasta s-ar putea realiza prin combinarea diverselor tehnici experimentale pentru determinarea morfologiei şi performanţelor în exploatare.

Tehnici de caracterizare

Principalele metode de caracterizare sunt înscrise în tabelul 2 [12], iar în tabelul 3 domeniile de utilizare ale acestora [13]. O parte a acestor tehnici experimentale nu se folosesc în mod curent, fiind încă în stadii de cercetare-dezvoltare.

Caracterizarea membranelor poroase

Mărimea porilor, precum şi distribuţia mărimii porilor determină, în principal, care particule sau molecule vor trece prin membrană şi care nu.

Morfologia materialului polimeric (cristalin, sticlos, amorf) utilizat la prepararea membranelor le afectează direct permeabilitatea. Temperatura, interacţiile polimer - solvent şi respectiv polimer - solvit influenţează conformaţia lanţurilor polimerice în soluţie. În consecinţă, proprietăţile materialelor membranare sunt influenţate de compoziţie, de temperatură etc.

O variabilă importantă, dar nu suficient de bine definită în caracterizarea membranelor poroase este forma porului sau geometria sa. Elaborarea ecuaţiilor de calcul al razelor porilor impune avansarea unor presupuneri referitoare la forma porilor (cilindri paraleli, sistem de sfere identice împachetate). Astfel de ipoteze constituie, în general, cazuri particulare, deoarece în practică forma porilor este foarte complexă. Cu toate acestea, majoritatea metodelor de caracterizare recurg la presupuneri asupra geometriei porilor. Unele tehnici de caracterizare, în special a membranelor asimetrice, determină în locul mărimii porilor dimensiunile intrării în por. Asemenea tehnici dau informaţii mai bune despre caracteristicile "legate de permeaţie".

Un alt factor de interes îl constituie distribuţia mărimii porilor. În general, porii membranelor de

MF şi UF nu au aceeaşi mărime, ci există o distribuţie de mărimi. În figura 1 se prezintă schematic distribuţia mărimii porilor pentru o membrană dată, unde *n* este numărul de pori din unitatea de suprafaţă. Membrana se poate caracteriza deci prin mărimea nominală şi absolută a porilor.

Tabelul 2

METODE DE CARACTERIZARE A MEMBRANELOR

Microstructură	Macrostructură
Difracţia de neutroni Permeaţia gazelor Adsorbţia-desorbţia gazelor Caracterizarea termodinamică a structurii apei Analiza termodinamică	Microscopia electronică Permeaţia lichidelor Porozimetria Metoda "bubble-point"
Determinarea pragului de selectivitate Spectroscopia în infraroşu	
Difuzia şi difracţia razelor X	Difuzia razelor X la unghiuri mici
Analiza termică	

Tabelul 3

METODE DE CARACTERIZARE ŞI DOMENIILE LOR DE UTILIZARE

Metoda de caracterizare	Caracteristica determinată	Raza porilor, μm 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1 10 10^{2}
Microscopia electronică de baleiaj (SEM) Microscopia electronică de transmisie (TEM)	Grosimea stratului activ Porozitatea suprafeţei Distribuţia mărimii porilor Analiza structurală calitativă	
Metoda presării aerului	Raza maximă a porilor	
Metoda deplasării lichid-lichid	Distribuţia mărimii porilor	
Porozimetria cu mercur	Distribuţia mărimii porilor	
Permeabilitatea lichidelor	Raza hidraulică a porilor Fluxul de apă pură	
Adsorbţia-desorbţia gazelor	Distribuţia mărimii porilor suprafeţei BET	
Termoporometria	Distribuţia mărimii porilor Forma porului	
Permporometria	Distribuţia mărimii porilor	
Retenţia Permeaţie selectivă	Valoarea moleculară de siguranţă	
Filtrarea solilor monodisperşi	Raza maximă a porilor Grosimea stratului activ	

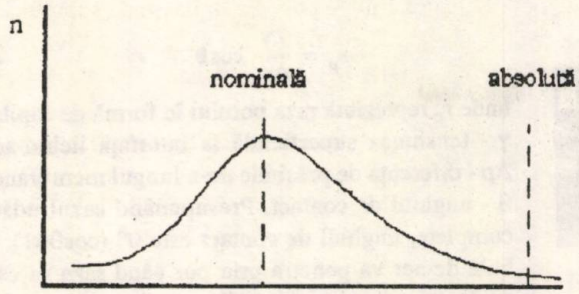


Fig. 1. Reprezentarea schematică a distribuției mărimii porilor pentru o membrană dată

Un alt factor de interes este porozitatea suprafeței, importantă pentru determinarea fluxului prin membrană. Diferitele membrane de MF prezintă o porozitate superficială foarte largă de la 5 la 70%. În contrast membranele de UF prezintă în mod normal porozități superficiale foarte mici între 0,1 și 1%.

Prin urmare se disting două tipuri de metode de caracterizare a membranelor poroase:
- parametri legați de structură cum sunt: mărimea porilor, distribuția mărimii porilor, grosimea stratului activ și a porozității suprafeței;
- parametri legați de permeație cum sunt: determinarea parametrilor actuali de separare, utilizând solviți reținuți mai mult sau mai puțin de membrană (măsurători de "cut-off").

Este dificilă corelarea parametrilor legați de structură cu parametrii legați de permeație, deoarece mărimea porului și forma sa nu sunt bine cunoscute. Configurația porilor (cilindrici, sfere împachetate) utilizată în descrierea modelelor simple are deviații mari de la morfologia lor reală (fig. 2).

Combinarea tehnicilor de caracterizare poate furniza informații asupra morfologiei membranei, care pot fi folosite ca o primă estimare în stabilirea domeniilor posibile de aplicare. În plus, ea poate furniza informații esențiale procesului de preparare a membranelor.

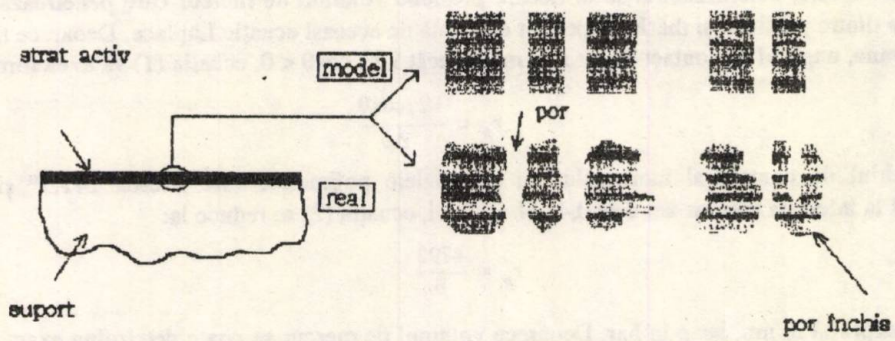


Fig. 2. Comparație între structura ideală și reală a stratului activ a unei membrane de UF [14]

Caracterizarea membranelor de MF

Membranele de MF posedă pori în intervalul 0,1-10 μm și pot fi caracterizate prin diverse tehnici:
- Microscopie electronică cu baleiaj;
- Bubble-point;
- Porometria de penetrare a mercurului;
- Măsurători de permeație.

Primele trei metode implică măsurarea parametrilor morfologici, iar ultima este o tehnică tipică legată de permeație.

Microscopie electronică cu baleiaj

Limita de rezoluție a unui microscop electronic simplu se află în intervalul 0,01 μm (10 nm) pe când diametrul porilor membranelor de MF se află în intervalul 0,1-10 μm. Rezoluții de 5 nm se pot atinge cu alte tehnici microscopice, cum ar fi: microscopia cu efect de câmp, nanoscopia.

Microscopia electronică cu baleiaj permite o vizualizare clară a structurii generale a membranei; pot fi observate suprafața superioară, secțiunea transversală și suprafața inferioară. Din asimetria structurii și din micrografii se poate estima în plus porozitatea și distribuția mărimii porilor.

Metoda punctului de bulă ("Bubble-Point")

Metoda "Bubble-Point" (BP) este o metodă simplă de caracterizare a mărimii maxime a porilor. Metoda măsoară presiunea necesară penetrării aerului printr-o membrană umplută cu lichid (fig. 3). Partea superioară a filtrului este plasată în contact cu un lichid (de exemplu apa) care realizează udarea. Partea inferioară a membranei este în contact cu aerul și, pe măsură ce presiunea crește, acesta pătrunde prin membrană la o anumită presiune. Utilizând ecuația Laplace (1) se calculează raza porului.

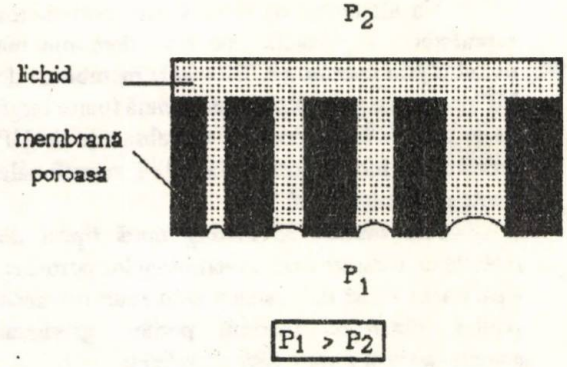


Fig. 3. Principiul metodei punctului de bulă

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta p}\cos\theta \qquad (1)$$

unde r_p reprezintă raza porului în formă de capilar; γ - tensiunea superficială la interfaţa lichid-aer; Δp - diferenţa de presiune de-a lungul membranei; θ - unghiul de contact. Presupunând cazul udării complete, unghiul de contact este 0° ($\cos\theta=1$). O bulă de aer va penetra prin por când raza sa este egală cu cea a porului. Penetraţia va avea loc pentru prima dată prin porii cei mai mari şi, cunoscându-se presiunea, se poate determina raza porului.

Deci, metoda "Bubble-Point" este o tehnică foarte simplă pentru caracterizarea porilor cei mai mari din membranele de MF. Cu această tehnică se determină porii activi, dar rezultatele pot fi influenţate de viteza de creştere a presiunii şi de lungimea porului. Aplicând această tehnică printr-o creştere pas cu pas a presiunii se poate determina distribuţia mărimii porilor.

Metoda penetrării mercurului

Tehnica penetrării mercurului este o variantă a metodei BP. În această tehnică mercurul penetrează o membrană uscată, determinându-se la fiecare presiune volumul de mercur care penetrează un anumit por. Relaţia dintre presiune şi mărimea porilor este dată de aceeaşi ecuaţie Laplace. Deoarece mercurul nu udă membrana, unghiul de contact θ este mai mare decât 90°, $\cos\theta < 0$, ecuaţia (1) va avea forma:

$$r_p = -\frac{2\gamma\cos\theta}{\Delta p} \qquad (2)$$

Unghiul de contact al mercurului cu materialele polimerice este adesea 141,3° şi tensiunea superficială la interfaţa mercur-aer este 0,48 N/m. Deci, ecuaţia (2) se reduce la:

$$r_p = \frac{4792}{p} \qquad (3)$$

unde r_p se exprimă în nm, iar p în bar. Deoarece volumul de mercur se poate determina exact, distribuţia mărimii porilor se determină şi ea foarte precis.

La presiuni mici mercurul penetrează doar porii foarte mari. Crescând presiunea vor fi penetraţi progresiv porii din ce în ce mai mici. .

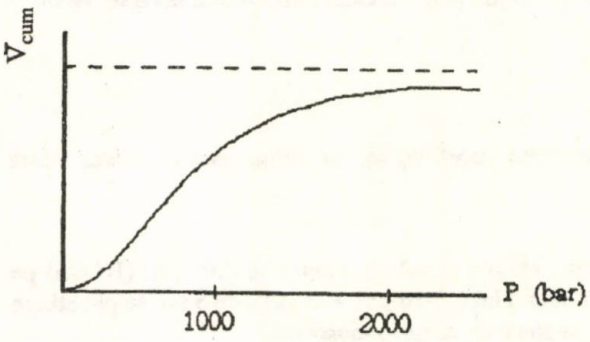


Fig. 4. Volumul cumulativ (V_{cum}) în funcţie de presiunea aplicată

Procesul continuă până ce toţi porii vor fi umpluţi cu mercur, atingându-se o valoare de penetrare maximă. Măsurându-se volumul cumulativ de mercur (V_{cum}) corespunzător fiecărei presiuni (fig. 4), se deduce distribuţia mărimii porilor deoarece fiecare presiune este legată de o rază de por specifică.

Deci, prin tehnica penetrării mercurului se pot determina mărimea şi distribuţia mărimii porilor. Un dezavantaj este faptul că mărimile mici de pori necesită presiuni mari, putând avea loc distrugerea structurii membranei. Mai mult, metoda măsoară toţi porii prezenţi în structură, inclusiv porii închişi.

Metoda permeabilităţii

Mărimea porilor se poate obţine măsurând fluxul prin membrană la o presiune constantă, utilizând ecuaţia Hagen-Poiseuille şi considerând porii capilari:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x} \qquad (4)$$

unde J este fluxul (de apă) prin membrană; Δp - diferența de presiune; Δx - grosimea membranei. Factorul de proporționalitate conține raza porului r, viscozitatea apei η, porozitatea membranei ε.

Distribuția mărimii porilor se poate obține variind presiunea, adică printr-o combinație a metodei punctului de bulă cu metoda permeabilității.

Metoda în sine este foarte simplă: se măsoară fluxul de apă prin membrană în funcție de presiune. La o presiune minimă porii cei mai mari devin permeabili, în timp ce porii mai mici rămân încă impermeabili. Această presiune minimă depinde în primul rând de tipul materialului membranar prezent (unghi de contact), tipul permeantului (tensiunea superficială) și mărimea porului. Conform ecuației (4) creșterea fluxului de apă este proporțională cu creșterea presiunii aplicate.

Se presupune o membrană hidrofobă izoporoasă cu un număr de capilare de o rază dată și un lichid care nu udă membrana. Figura 5 prezintă presiunea necesară penetrării apei printr-o membrană poroasă de polipropilenă în funcție de mărimea porului. Porii de diametre foarte mici necesită o presiune înaltă pentru udarea membranei. Cu toate acestea, la o anumită presiune membrana devine udată și permeabilă după care fluxul J crește linear cu creșterea presiunii P (fig. 6).

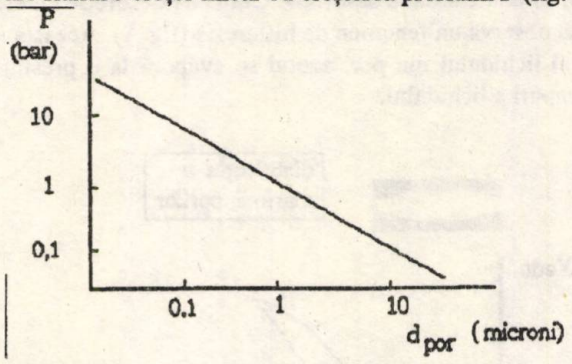


Fig. 5. Presiunea de udare a apei în funcție de diametrul porului pentru polipropilena poroasă

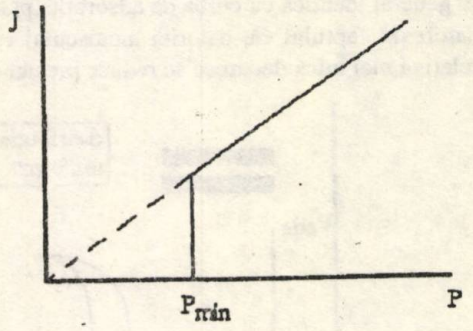


Fig. 6. Curba flux în funcție de presiune pentru o membrană posedând o mărime uniformă a porilor

Cu toate acestea, membranele sintetice de MF și UF nu posedă o distribuție uniformă a porilor și deci nu vor fi observate curbele cu creștere de tipul celor din figura 6. La o presiune sub P_{min} membrana este impermeabilă. La P_{min} porii cei mai mari devin permeabili și pe măsură ce crește presiunea, porii din ce în ce mai mici devin permeabili. În final, când se atinge presiunea P_{max}, porii cei mai mici devin permeabili. Când presiunea continuă să crească fluxul J crește linear cu presiunea conform relației Hagen-Poiseuille (fig. 7).

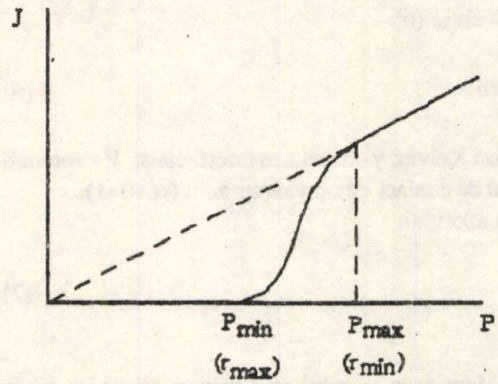


Fig. 7. Curba flux în funcție de presiune pentru o membrană care are o distribuție a mărimii porilor

Relația Hagen-Poiseuille presupune că porii din membrană sunt cilindrici. Normal, asemenea pori nu sunt cilindrici și deci rezultatele obținute pe baza acestei ecuații au limitări. Uneori în locul ecuației Hagen- Poiseuille se utilizează ecuația Kozeny-Carman care presupune că porii sunt interstiții între sfere identice strâns împachetate:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2 (1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta p}{\Delta x} \qquad (5)$$

unde: K este constantă a membranei, numită constanta Kozeny-Carman, dependentă de forma porului și de tortuozitate; ε - porozitatea; S - aria suprafeței specifice.

Metoda permeabilității se utilizează atât pentru membrane de MF cât și pentru cele de UF, dacă se acceptă ipotezele modelului. La interpretarea rezultatelor măsurătorilor se va avea în vedere faptul că în general porii nu îndeplinesc condițiile ideale (nu sunt cilindrici, au o anumită tortuozitate).

Caracterizarea membranelor de UF

Membranele de UF sunt poroase, cu o structură mai asimetrică comparativ cu membranele de MF. Stratul superior subțire este suportat pe un strat poros, rezistența la transferul de masă fiind determinată aproape complet de stratul superior. Din acest motiv caracterizarea membranelor de UF implică caracterizarea stratului superior, adică grosimea sa, distribuția mărimii porilor și porozitatea superficială.

Diametrele tipice de pori din stratul superior al unei membrane de UF se află în general în domeniul 20-1000 Å

Din cauza mărimii mici a porilor, metodele utilizate la caracterizarea membranelor de MF nu pot fi utilizate pentru membranele de UF. În acest caz se recomandă următoarele tehnici de caracterizare: adsorbția-desorbția gazelor, termoporometria, permporometria, măsurători de rejecție (fracțională).

Adsorbția-desorbția gazelor

Adsorbția-desorbția gazelor este o tehnică bine cunoscută pentru determinarea mărimii porilor în materialele poroase. Izotermele de adsorbție și desorbție ale unui gaz se determină în funcție de presiunea relativă ($p_{rel}=p/p_0$ adică raportul dintre presiunea aplicată și presiunea de saturație). Gazul de adsorbție utilizat este N_2, experimentele având loc la temperatura de fierbere a azotului lichid și presiunea de 1 bar. La o anumită presiune minimă se vor umple cu azot lichid porii cei mai mici (cu o rază minimă de circa 2 nm). Pe măsură ce crește presiunea vor fi umpluți porii mai mari și în apropierea presiunii de saturație vor fi umpluți toți porii. Volumul total de pori este determinat de cantitatea de gaz adsorbită la presiunea de saturație. Când presiunea descrește sub presiunea de saturație are loc desorbția. Curba de desorbție nu este în general identică cu curba de adsorbție, putându-se observa un fenomen de histerezis (fig. 8). Aceasta se datorează faptului că, datorită meniscului concav al lichidului din por, azotul se evaporă la o presiune relativă mai mică deoarece se reduce presiunea de vapori a lichidului.

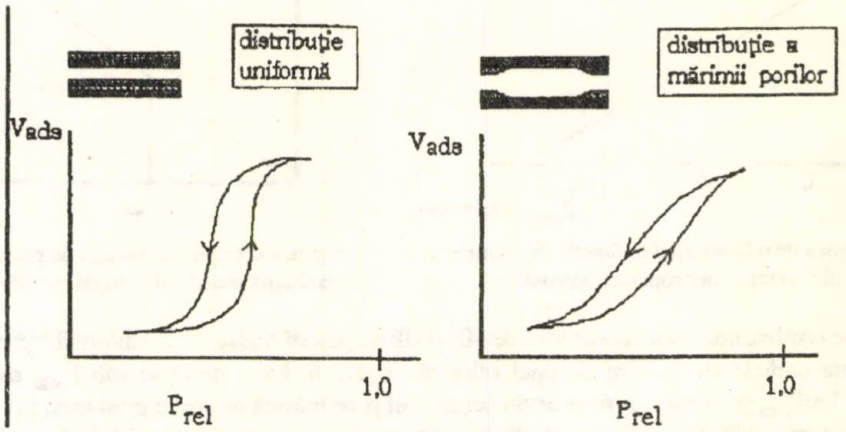


Fig. 8. Izoterma de adsorbție-desorbție a azotului pentru un material poros conținând pori cilindrici

Relația fundamentală a metodei o constituie ecuația Kelvin (6):

$$ln\ \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{r_k RT}\ \cos\theta \qquad (6)$$

unde p este presiunea aplicată; p_0 - presiunea de saturație; r_k - raza Kelvin; γ - tensiunea interfacială; V - volumul molar; θ - unghiul de contact; T - temperatura absolută. Unghiul de contact este presupus zero ($\cos\theta=1$).

Relația se poate simplifica pentru adsorbția-desorbția azotului:

$$r_k = -\frac{4{,}1}{\log\frac{p}{p_0}} \qquad (7)$$

Trebuie menționat faptul că raza Kelvin r_k este de fapt raza porului (r_p) minus grosimea (t) a stratului adsorbit, deci:

$$r_p = r_k + t \qquad (8)$$

Grosimea stratului t se poate estima din curbe de calibrare utilizând suprafețe plane de referință.

Problema principală este de a determina geometria porului la un model care permite determinarea mărimii porilor și distribuției mărimii porilor din izoterme. Prin această metodă se determină porii închiși, care nu participă la procesele de transport. Pentru membranele ceramice se obțin de cele mai multe ori rezultate mai bune deoarece structura lor este în general mai uniformă și membranele sunt mai puțin susceptibile la forțe capilare.

Termoporometria

Termoporometria se bazează pe măsurarea calorimetrică a tranziției solid-lichid (exemplul apei pure) într-un material poros. Aceasta poate avea loc în porii stratului activ ai unei membrane asimetrice, temperatura la care îngheață apa din pori (gradul de subrăcire) depinzând de mărimea porului. Odată cu descreșterea mărimii porului, descrește punctul de îngheț al apei. Apa are pentru fiecare mărime de por un anumit punct de îngheț. Pentru porii cilindrici conținând apă, se poate obține următoarea ecuație pentru îngheț [15]:

$$r_p = \frac{64,67}{\Delta T} + 0,57 \qquad (9)$$

unde: r_p este raza porului ; ΔT - gradul de subrăcire.

Se poate constata din ecuația (9) că pe măsură ce raza porului devine mai mică gradul de subrăcire crește. În figura 9 se reprezintă schematic înghețarea unui lichid (apa) într-un mediu poros, în funcție de dimensiunea porilor.

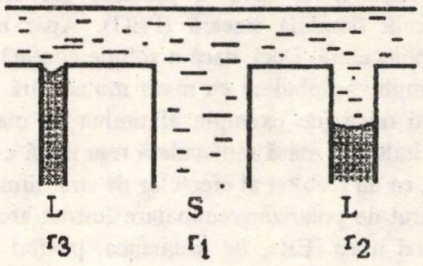


Fig. 9. Reprezentarea schematică a gradului de subrăcire în funcție de diametrul porului: *L* - lichid (apă); *S* - solid (apă); *r* - raza porului ($r_1 > r_2 > r_3$)

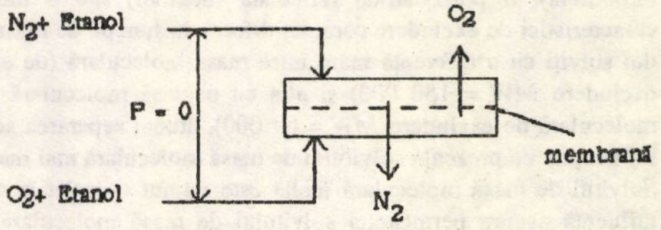


Fig. 10. Montaj experimental folosit în permporometrie

Se presupune că temperatura a scăzut în asemenea măsură, încât toată apa aflată în porul de rază r_1 s-a solidificat. Apa a început să înghețe în porul de rază r_2 în timp ce toată apa este lichidă în porul de rază r_3. Dacă temperatura continuă să scadă apa din porul de rază r_3 va îngheța. Efectul termic al tranziției lichid-solid ("îngheț sau topire") se măsoară cu calorimetrul diferențial cu baleiaj (DSC).

Deci, termoporometria este o metodă simplă, dar prezintă dezavantajul că permite determinarea tuturor porilor, inclusiv a celor închiși care nu au nici o contribuție la transport.

Permporometria

Permporometria este o tehnică relativ nouă care permite determinarea porilor doar din stratul activ. Permporometria se bazează pe blocajul porilor cu ajutorul unui gaz condensabil, și determinarea simultană a fluxului de gaz prin membrană. Un asemenea blocaj se bazează pe același principiu de condensare capilară ca și histerezisul de adsorbție-desorbție. Montajul experimental folosit este redat schematic în figura 10.

În exemplul de mai sus etanolul se ia drept gaz condensabil. Este important ca vaporii să nu gonfleze membrana, deoarece în acest caz se va modifica mărimea porilor, obținându-se rezultate eronate. De aici, rezultă că afinitatea vaporilor și polimerilor trebuie să fie foarte mică ("vapori inerți") și, de asemenea, că presiunea de vapori trebuie să fie ușor ajustată pe tot domeniul. Alegerea solventului organic influențează, de asemenea, metoda într-un alt mod, deoarece grosimea stratului *t* (monostrat adsorbit) depinde de tipul de solvent folosit. Pentru interpretarea corectă a rezultatelor trebuie să fie măsurată grosimea stratului *t*. În timpul experienței nu există diferență de presiune hidrostatică de-a lungul membranei, (transportul gazului efectuându-se prin difuzie), fiind măsurat debitul unuia din cele două gaze necondensabile.

La o presiune relativă p_r egală cu unitatea, toți porii membranei poroase (MF sau UF) sunt umpluți cu lichid și nu are loc nici o permeație gazoasă. Reducând presiunea relativă, solventul condensat este îndepărtat din porii cei mai mari conform ecuației Kelvin (ecuația 6) și se măsoară debitul de gaz care difuzează prin acești pori deschiși. Reducând și mai mult presiunea relativă și porii mai mici devin apți pentru difuzia gazului. Când presiunea relativă se reduce la zero, toți porii sunt deschiși și gazul curge prin ei.

Deși precisă, permporometria este mai complicată datorită dificultăților experimentale. Principala dificultate o constituie menținerea constantă a presiunii de vapori pe ambele părți ale membranei și de aceea este necesar un timp îndelungat până la atingerea echilibrului termodinamic.

Măsurători de rejecţie a solvitului

Mulţi producători utilizează noţiunea de "cut-off" pentru caracterizarea membranelor de UF. "Cut-off" este definit ca acea masă moleculară care este reţinută în proporţie de 90% de membrană. Valorile de "cut-off" ale unei membrane sunt adesea utilizate într-un sens absolut (dacă o membrană are o valoare "cut-off" de 40 000 aceasta implicând faptul că toţi solviţii cu o masă moleculară mai mare de 40 000 sunt reţinuţi în proporţie de 90% de membrană).

Cu toate acestea nu se poate defini caracteristica de separare a unei membrane printr-un singur parametru, de exemplu masa moleculară a solvitului. Alţi parametri sunt chiar mai importanţi ca de exemplu forma şi flexibilitatea solvitului macromolecular, interacţia sa cu materialul membranar şi nu în ultimul rând, fenomenele de polarizare de concentraţie. Polarizarea de concentraţie poate avea un rol foarte drastic în caracteristicile de separare. Mai mult, valorile de "cut-off" sunt adesea definite în diverse moduri în diferite condiţii de test (presiune, viteza de curgere tangenţială, geometria celulei de testare, concentraţia şi tipul solvitului). Deci aceşti factori trebuie luaţi în considerare în raport cu masa moleculară.

Se consideră trei tipuri diferite de solvit cu aceeaşi masă moleculară: o proteină globulară (albumină), o polizaharidă reticulată (dextran) sau o moleculă flexibilă lineară (PEG). Apar trei caracteristici de excludere complet diferite în funcţie de masa moleculară. Deci, dacă o soluţie conţinând doi solviţi cu o diferenţă mare între masa moleculară (de exemplu γ-globulină cu masa moleculară de excludere MW = 150 000) şi alta cu o masă moleculară mai mică (de exemplu albumina cu masa moleculară de excludere MW = 69 000), atunci separarea solvitului de masă moleculară mai mică este influenţată de prezenţa solvitului de masă moleculară mai mare, ca un rezultat al efectelor de strat limită. Solvitul de masă moleculară înaltă este reţinut complet şi stratul de polarizare/colmatare format are o influenţă asupra permeanţei solvitului de masă moleculară mai mică. Este, de asemenea, posibil ca solventul de masă moleculară mai mare să blocheze porii. Deci, în acest caz influenţa unuia asupra celuilalt este mare.

Pentru a caracteriza proprietăţile reale ale membranei, trebuie să se ţină seama de aceste fenomene ale stratului limită. Metoda se poate îmbunătăţi considerând o moleculă test ca dextranul care posedă atât o distribuţie largă de mase moleculare cât şi o tendinţă de adsorbţie relativ mică. Utilizând cromatografia cu permeaţie pe gel sau cromatografia de lichide de înaltă presiune se poate determina la o măsurătoare distribuţia de masă moleculară atât în alimentare, cât şi în permeat (fig. 11).

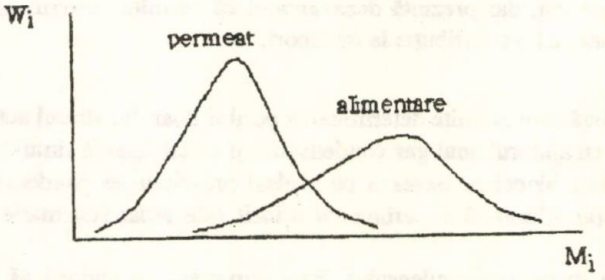


Fig. 11. Distribuţia tipică de masă moleculară a dextranului în alimentare şi permeat la un experiment dat

Rejecţia fracţională R_{Mi} se poate defini conform ecuaţiei 10:

$$R_{M_i} = \frac{C_{M_i\,(permeat)}}{C_{M_i\,(alimentare)}} \qquad (10)$$

unde: $C_{Mi\ (permeat)}$ este concentraţia fracţiei *i* în permeat; $C_{Mi\ (alimentare)}$ - concentraţia fracţiei *i* în alimentare, ceea ce indică faptul că fiecare lanţ polimeric cu o masă moleculară corespunzătoare are propria sa valoare a rejecţiei. Această valoare se poate obţine din curbele de distribuţie a maselor moleculare din alimentare şi permeat (fig. 11). În locul termenilor de concentraţie (C_{Mi}) care apar în ecuaţia 10 este mai convenabil uneori să se utilizeze fracţiile masice (W_{Mi}):

$$R_{M_i} = \frac{W_{M_i\,(alimentare)} - W_{M_i\,(permeat)}\,(1 - R_{global})}{W_{M_i\,(alimentare)}} \qquad (11)$$

unde R_{global} este dat de:

$$R_{global} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \tag{12}$$

Deşi fracţia masică a fiecărei specii în alimentare şi permeat se poate obţine direct din cromatograme, polarizarea de concentraţie poate schimba adesea aproape drastic aceste caracteristici. Din cauza polarizării de concentraţie, concentraţia la suprafaţa membranei poate fi mult mai mare şi dacă se determină valorile reale sau intrinseci ale membranei trebuie ţinut cont de această concentraţie:

$$R_{M_i} = 1 - \frac{C_{M_i(permeat)}}{C_{M_i(membrana)}} \tag{13}$$

Concentraţia la suprafaţa membranei $C_{Mi(membrana)}$ nu se poate măsura direct, ea calculându-se din ecuaţii incorporând fenomene de strat limită. Se pot realiza condiţii experimentale astfel încât $C_{Mi(membrana)} \sim C_{Mi(alimentare)}$. Astfel de condiţii experimentale se desfăşoară la forţe motrice mici (presiuni mici) şi la concentraţii foarte mici în alimentare.

Deci, măsurătorile de rejecţie a solvitului constituie o tehnică foarte simplă de indicare a performanţelor unei membrane date. Din acest motiv ea se foloseşte la încercarea industrială a membranelor. Cu toate acestea, nu se pot obţine prin aceste metode prognoze cantitative ale performanţei, deoarece debitul şi selectivitatea membranei sunt influenţate de alţi factori.

Concluzii

Prezentând ansamblul metodelor de caracterizare s-a putut observa că utilizarea unei membrane microporoase într-un proces de separare necesită determinarea morfologiei, mărimii şi distribuţiei mărimii porilor şi a performanţelor hidrodinamice.

Cea mai adecvată metodă pentru urmărirea morfologiei membranelor este microscopia electronică, pentru determinarea mărimii şi distribuţiei mărimii porilor, permporometria, iar pentru determinarea performanţelor de proces filtrarea sistemelor etalon.

Metodele pentru caracterizarea membranelor microporoase nu furnizează informaţii complete morfologico-structurale şi în mod obişniut o membrană se consideră bine caracterizată prin utilizarea mai multor metode experimentale.

Bibliografie

1. KESTING, R.E., Syntetic Polymeric Membranes, Ed. a II-a, Elsevier, New York, 1985
2. NECHIFOR, G., ALBU, B. şi POPESCU, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p. 50
3. GELMAN, G., Anal. Chem., **37**, 1965, p. 29
4. CUPERUS, F.P. şi SMOLDERS, C.A., Advan. Colloid Interface Sci., **34**, 1991, p. 135
5. TRÄGARD, G., Characterization of Ultrafiltration Membranes, Ed. G. TRÄGARD, Lund. University, 1987, p. 9
6. ***, IUPAC Reporting Physisorption Data, Pure Appl. Chem., **57**, 1985
7. TE HENNEPE, H.J.C., Zeolit Filled Polymeric Membranes, Thesis University of Twente, 1988
8. KAIZER, K.K. şi BURGGRAAF, A.J., Science of Ceramics, Ed. Taylor, B., Institute of Ceramics, Shelton, **14**, 1988, p. 83
   UNLHORN, R.J.R., Ceramic Membranes for Gas Separation, Thesis University of Twente, 1990
9. EVERETT, D.H., Characterization of Porous Solids, Ed. K.K., Unger, j., Rouqueroi, K.S.W. Sing şi H. Kral, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 1
10. KLEIN, E., FELDOF, P. şi TURNHAM, T., J. Membr. Sci., 1988, p. 245
11. LAKSHMINARAYANAIAH, N., Chem. Rev., **65**, 1965, p. 491
12. MICHAELS, A.S., Sep. Sci. Technol., **15**, 1980, p. 1305
13. MASON, E.A., WENDT, R.P. şi BRESSLER, E.H., J. Membr. Sci., **6**, 1980, 283
14. CUPERUS, F.P., Ph. D. Thesis, University of Twente, 1990
15. EYRAUD, Ch., Summerschool on Membrane Science and Technology, Cadarache, Franţa, 1984
16. SMOLDERS, C.A. şi VUGTEVEEN, E., A.C.S. Symp. Ser., **269**, 1985, p. 327

Intrat în redacţie: 24.II.1995

ZENOVIA MOLDOVAN
LUMINIŢA VLĂDESCU

Răşină cu proprietăţi complexante utilizată în retenţia Fe(III)

C.Z.:661.183.123

This paper presents the research results concerning the preparation, caraterisation and use of a chelate forming resins.
Thus, a strongly basic anion exchange resin (in Cl^- form) was loaded with a complexing reagent, namely feron. The pH influence upon the stability of this chelating resin was studied.
The resin was used for retention of Fe (III) and the stability of metal complex on the resin was studied as well.

Preconcentrarea şi separarea selectivă a ionilor metalici aflaţi în urme în soluţii apoase a fost studiată folosind un număr mare de materiale. Printre acestea se află şi răşinile schimbătoare de ioni, atât cele convenţionale, cât şi cele cu grupări funcţionale formatoare de complecşi.

Din cea de-a doua grupă, o importanţă deosebită o au răşinile chelatizante datorită marii lor selectivităţi. Pentru obţinerea acestor răşini s-au utilizat atât metode de sinteză [1-2], cât şi metode bazate pe schimb ionic [3-5].

Utilizarea răşinilor cu proprietăţi complexante, obţinute prin sinteză, este încă limitată de dificultăţi în sinteză, cât şi de costul lor ridicat. Aceste inconveniente pot fi evitate pornind de la răşini schimbătoare de ioni convenţionale în care să fie reţinuţi prin adsorbţie sau schimb ionic liganzi cu acţiune complexantă.

Astfel, dacă un compus posedând în molecula sa grupări ionice vine în contact cu o răşină schimbătoare de ioni, retenţia acestuia în răşină se poate face prin intermediul unui echilibru de schimb ionic între grupările ionice ale compusului şi ionii iniţial fixaţi în schimbător. În acest scop cei mai utilizaţi sunt reactivii organici aromatici, ce posedă grupări sulfonice. Astfel, reactivul poate pătrunde într-o răşină schimbătoare de anioni printr-un echilibru de schimb ionic între gruparea SO_3^- a reactivului şi contraionii care neutralizează grupările funcţionale ale răşinii. Reactivul reţinut în răşină va reacţiona selectiv, prin intermediul grupărilor sale complexante, cu ionul de determinat.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele cercetării privind obţinerea, caracterizarea şi utilizarea unei răşini cu proprietăţi complexante, pornind de la o răşină schimbătoare de ioni puternic bazică (în forma Cl^-) şi de la un reactiv organic, feronul (sarea de sodiu a acidului 7 iod-8 hidroxichinolin-5 sulfonic). Deoarece Fe(III) poate fi determinat spectrofotometric utilizând ca reactiv feronul [6], răşina obţinută a fost testată în retenţia ionului Fe(III).

Partea experimentală

Pentru obţinerea răşinii cu proprietăţi complexante s-a utilizat o răşină schimbătoare de anioni puternic bazică VIONIT AT-1 (4% divinilbenzen, 50-100 mesh). Capacitatea de schimb a răşinii a fost determinată astfel: s-a cântărit 1 g răşină uscată care, după umflare în 20 ml de apă distilată, a fost introdusă într-o coloană de sticlă cu diametrul de 1 cm şi înălţimea de 15 cm.

Pentru activarea răşinii în forma Cl^-, prin coloană s-au trecut 50 de ml HCl 4M cu viteza de 0,4 cm^3/min. După spălarea răşinii cu apă distilată, prin coloană s-au trecut 100 ml soluţie $NaNO_3$ 1M, iar ionii Cl^- eluaţi din răşină au fost determinaţi prin titrare cu o soluţie standard de $AgNO_3$ 0,1M, în prezenţă de K_2CrO_4 drept indicator.

Chim. ZENOVIA MOLDOVAN şi prof. dr. LUMINIŢA VLĂDESCU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Capacitatea de schimb a răşinii, găsită experimental, a fost de 2,63 meq/g răşină uscată.

Prepararea răşinii complexante s-a făcut prin 2 procedee:

Procedeul A

Într-o coloană de sticlă (1,0x20 cm) s-au introdus 2,5 cm^3 de răşină umflată (1g răşină uscată), peste care s-a trecut o soluţie de feron $2x10^{-3}$M cu viteza de 0,4 cm^3/min până ce patul de răşină a fost complet încărcat cu reactiv. Soluţia de efluent s-a colectat în baloane cotate de 25 ml din care s-au determinat, pe de o parte cantitatea de ioni Cl^- (prin titrare cu $AgNO_3$ 0,1N) rezultaţi în urma procesului de schimb ionic cu feronul, iar pe de altă parte cantitatea de feron nereţinută în răşină (prin determinare spectrofotometrică, măsurând absorbanţa la 440 nm). Colectarea efluentului s-a făcut până când într-o ultimă fracţiune nu s-au mai găsit ioni Cl^-. Apoi, patul de răşină a fost spălat cu apă distilată, iar cantitatea de feron colectată în efluent (în fracţiuni de câte 25 ml) a fost determinată spectrofotometric (prin măsurarea absorbanţei la 400 nm).

Procedeul B

În pahare conice cu dop rodat s-au introdus câte 0,1 g răşină uscată (în forma Cl^-) la care s-au adăugat volume exact măsurate de soluţie de feron $2x10^{-3}$ M (câte 50 ml).După fiecare adăugare de soluţie de reactiv, amestecul de răşină şi reactiv a fost supus agitării (cu un agitator mecanic) timp de câte 2 h, iar apoi răşina a fost filtrată şi spălată cu apă distilată. Filtratul a fost colectat în baloane cotate de 100 ml din care o cotă parte a fost utilizată pentru determinarea ionului Cl^-, iar altă cotă parte pentru determinarea spectrofotometrică a feronului.

Comportarea răşinii cu proprietăţi complexante (în forma feron), în mediu acid a fost determinată astfel: amestecuri formate din 0,1g răşină în forma feron (R-feron) şi 25 ml HCl cu concentraţii cuprinse între 10^{-4} şi 4M au fost supuse agitării mecanice timp de 2 h. Apoi răşina a fost filtrată şi spălată cu agentul de eluare, iar filtratul prins în balon cotat de 50 ml. Cantitatea de feron eliminată din răşină a fost determinată spectrofotometric. Răşina R-feron a fost utilizată în reţenţia Fe(III). Pentru determinarea capacităţii de reţenţie a Fe(III) de către răşina R-feron s-a utilizat o soluţie stoc de $FeCl_3$ cu titrul 0,0030 g/cm^3 (determinat prin titrare volumetrică a Fe(III) cu EDTA $5x10^{-2}$ M în prezenţă de acid sulfosalicilic) şi s-a procedat în felul următor: 0,1 g răşină (în forma feron) a fost tratată cu 25 ml de amestec HCl 0,1M - acid acetic - acetat de sodiu, cu *p*H=2,6. După agitarea probei timp de o oră - pentru echilibrarea răşinii cu soluţia de amestec tampon - s-a adăugat soluţie de Fe(III) (3 ml).

Amestecul a fost supus agitării mecanice timp de 2 h după care, din soluţia de supernatant s-a luat o cotă parte pentru determinarea spectrofotometrică a Fe(III), cu feron, la *p*H=2,6 (prin măsurarea absorbanţei la 620 nm).

Pentru determinarea stabilităţii răşinii în forma R-complex (Fe(III): feron), în mediu acid s-a procedat la fel ca şi în cazul determinării stabilităţii răşinii R-feron în mediu acid.

Rezultate şi discuţii

Prepararea răşinii R-feron prin procedeul A a presupus trecerea prin răşină a 1,3 l soluţie de feron $2x10^{-3}$ M, iar pentru îndepărtarea excesului de feron din răşină au fost necesari 1,5 l de apă distilată.

Capacitatea de reţenţie a răşinii VIONIT AT 1 (Cl^-) pentru agentul complexant s-a găsit a fi 2,86 mmoli feron/g răşină uscată.

Capacitatea de reţenţie a feronului, prin procedeul B, este asemănătoare cu cea obţinută prin procedeul A. Rezultatele reţenţiei reactivului organic în răşină, prin procedeul B sunt prezentate în tabelul 1.

Din rezultatele prezentate se constată că este mai avantajos de utilizat procedeul B pentru introducerea reactivului organic în răşina schimbătoare de anioni, datorită timpului scurt necesar acestei operaţii (4-6 h) precum şi simplităţii sale. În cazul procedeului A timpul necesar obţinerii răşinii complexante se prelungeşte la câteva zile. La aceasta se adaugă timpul îndelungat necesar spălării răşinii pentru îndepărtarea excesului de reactiv. Pătrunderea cu viteză mică a reactivului în răşina schimbătoare de anioni, prin procedeul eluţiei poate fi pusă pe seama volumului molecular mare al feronului.

Utilizarea procedeului agitării mecanice poate însă micşora acest timp de aproximativ 10 ori. Din tabelul 1 se observă, de asemenea, o bună corelaţie între cantitatea de feron introdusă şi cantitatea de ioni Cl^- eliminată din răşină, ceea ce vine în sprijinul ipotezei că obţinerea răşinii cu proprietăţi complexante rezultă în urma unui proces de schimb ionic. Faptul că se reţine o cantitate mai mare de feron (în comparaţie cu cantitatea de ioni Cl^- regăsită în efluent), poate fi pus pe seama pătrunderii reactivului în răşină nu numai prin schimb ionic, ci şi printr-un proces de adsorbţie fizică datorat interacţiei între nucleele aromatice existente în scheletul macromolecular al răşinii şi nucleele aromatice ale feronului.

Tabelul 1

REZULTATELE FIXĂRII FERONULUI ÎN RĂȘINA VIONIT AT -1 (Cl^-)

Var.	Numărul fracțiunii a câte 50 ml feron $2x10^{-3}M$, mmoli	Cantitatea de feron fixată		Cantitatea de Cl- în supernatant, ioni g Cl^-x10^{-3}	C_S (mE/g răşină uscată)	
		în răşină, mmoli	în supernatant, mmoli		(Cl^-)	(feron)
1	1 2 3	0,100 0,082 0,054	- 0,018 0,046	0,115 0,062 0,050	2,27	2,36
2	1 2	0,100 0,094	- 0,006	0,105 0,083	1,88	1,94

Notă: cantitatea de răşină: 0,1g; timp de agitare: câte 2 h pentru fiecare fracțiune de soluție de feron $2x10^{-3}M$ adăugată

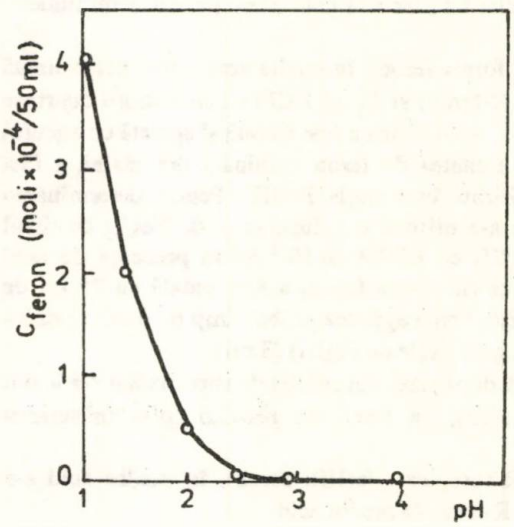


Fig. 1. Influența *p*H asupra eluării feronului fixat în anionit

În ceea ce privește stabilitatea răşinii R-feron în mediu acid, se constată că aceasta scade cu scăderea *p*H-ului, așa cum se observă și din figura 1.

Rezultatele retenției Fe(III) în răşina R-feron sunt prezentate în tabelul 2.

În soluție, raportul de combinare a complexului Fe(III):feron, la *p*H=2,6, este 1:3. Și în răşină raportul de combinare se apropie de această valoare, dar este mai mic. Această comportare poate fi pusă pe seama faptului că în răşină nu toate grupările funcționale ale feronului sunt disponibile pentru complexare. În ceea ce privește stabilitatea complexului Fe(III): feron în răşină, rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Se constată că în domeniul de *p*H=2-4, ionul Fe(III) nu este eluat din răşina complexantă, iar reactivul organic rămâne, de asemenea, fixat în răşină. O dată cu creșterea concentrației de HCl, o parte din feron este eliminat din răşină. Deși, la aceste concentrații de HCl(1-4M), în soluția de supernatant nu a fost pus în evidență ionul Fe(III), este posibil ca acesta să fi trecut în clorocomplex și să fi fost reținut în anionit.

Tabelul 2

REZULTATELE PRIVIND FIXAREA Fe(III) ÎN RĂȘINA VIONIT AT-1 (FERON)

Var.	Feron introdus în răşină, mmoli	Cantitatea de Fe(III) luată în lucru, mmoli	Raport de comb. Fe(III):feron	Cantitatea de Fe(III) după agitare și filtrare	
				în răşină, mmoli	în soluție, mmoli
1	0,10	0,080	1:3,60	0,027	0,053
2	0,15	0,080	1:3,65	0,041	0,039
3	0,20	0,080	1:3,90	0,051	0,029

Notă: cantitatea de răşină uscată (în forma feron) 0,1 g; volumul de soluție: 28 ml (*p*H=2,6, ajustat cu soluție de tampon acetat); timp de agitare: 2h

Tabelul 1

REZULTATELE FIXĂRII FERONULUI ÎN RĂȘINA VIONIT AT -1 (Cl^-)

Var.	Numărul fracțiunii a câte 50 ml feron $2x10^{-3}M$, mmoli	Cantitatea de feron fixată		Cantitatea de Cl- în supernatant, ioni g Cl^-x10^{-3}	C_S (mE/g răşină uscată)	
		în răşină, mmoli	în supernatant, mmoli		(Cl^-)	(feron)
1	1 2 3	0,100 0,082 0,054	- 0,018 0,046	0,115 0,062 0,050	2,27	2,36
2	1 2	0,100 0,094	- 0,006	0,105 0,083	1,88	1,94

Notă: cantitatea de răşină: 0,1g; timp de agitare: câte 2 h pentru fiecare fracțiune de soluție de feron $2x10^{-3}M$ adăugată

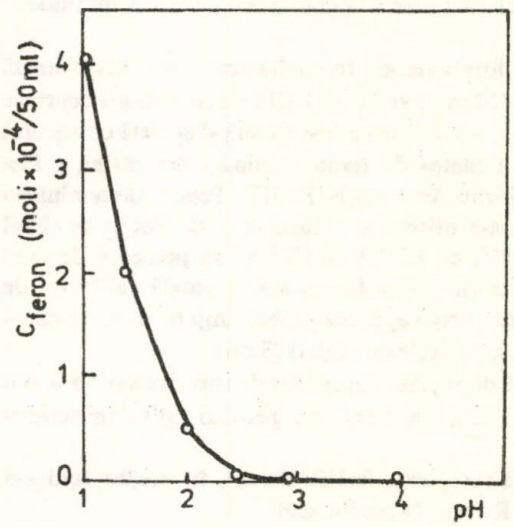


Fig. 1. Influența *p*H asupra eluării feronului fixat în anionit

În ceea ce privește stabilitatea răşinii R-feron în mediu acid, se constată că aceasta scade cu scăderea *p*H-ului, așa cum se observă și din figura 1.

Rezultatele retenției Fe(III) în răşina R-feron sunt prezentate în tabelul 2.

În soluție, raportul de combinare a complexului Fe(III):feron, la *p*H=2,6, este 1:3. Și în răşină raportul de combinare se apropie de această valoare, dar este mai mic. Această comportare poate fi pusă pe seama faptului că în răşină nu toate grupările funcționale ale feronului sunt disponibile pentru complexare. În ceea ce privește stabilitatea complexului Fe(III): feron în răşină, rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Se constată că în domeniul de *p*H=2-4, ionul Fe(III) nu este eluat din răşina complexantă, iar reactivul organic rămâne, de asemenea, fixat în răşină. O dată cu creșterea concentrației de HCl, o parte din feron este eliminat din răşină. Deși, la aceste concentrații de HCl(1-4M), în soluția de supernatant nu a fost pus în evidență ionul Fe(III), este posibil ca acesta să fi trecut în clorocomplex și să fi fost reținut în anionit.

Tabelul 2

REZULTATELE PRIVIND FIXAREA Fe(III) ÎN RĂȘINA VIONIT AT-1 (FERON)

Var.	Feron introdus în răşină, mmoli	Cantitatea de Fe(III) luată în lucru, mmoli	Raport de comb. Fe(III):feron	Cantitatea de Fe(III) după agitare și filtrare	
				în răşină, mmoli	în soluție, mmoli
1	0,10	0,080	1:3,60	0,027	0,053
2	0,15	0,080	1:3,65	0,041	0,039
3	0,20	0,080	1:3,90	0,051	0,029

Notă: cantitatea de răşină uscată (în forma feron) 0,1 g; volumul de soluție: 28 ml (*p*H=2,6, ajustat cu soluție de tampon acetat); timp de agitare: 2h

Tabelul 3

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE HCl ASUPRA SISTEMULUI VIONIT AT-1 (FERON-Fe(III))

Soluție de HCl (concentrație molară)	Conținut în filtrat	
	feron, moli x 10^{-6}	Fe(III)
0,0001	-	-
0,001	-	-
0,01	-	-
0,1	2,4	-
1	3,0	-
4	6,8	-

Notă: cantitatea de rășină: 0,1g (2 mmoli feron/g rășină uscată); Fe(III) în rășină: 0,05mmoli; volumul de soluție: 25 ml; timp de agitare: 2 h

Concluzii

Din rezultatele prezentate în acestă lucrare se constată că rășina schimbătoare de anioni VIONIT AT-1 (Cl^-), trecută în forma feron poate fi utilizată pentru colectarea ionului Fe(III) din soluții, capacitatea de retenție a acestuia fiind de 28,56 mg Fe(III)/g rășină (2 mmoli feron/g rășină uscată).

Bibliografie

1. CHAPIN, E.C., TWOHIG, E.F. și KEYS, L.D., J. Appl. Poly. Sci., **27**, 1982, p. 811
2. WARSHAWSKY, A., KALIR, R. și BARCOVITZ, H., J. Amer. Chem. Soc., **101**, 1979, p. 4249
3. MARINA, M.L., GONZALES, V. și RODRIQUEZ, A.R., Bull. Soc. Chem. Fr., 1984, p. 339
4. BERGE, K.G. și GOING, J.E., Anal. Chem. Acta, **123**, 1981, p. 19
5. HUBIKI, Z., Hungarian Journal of Ind. Chem., **17**, 1989, p. 51
6. YOE, J.H., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 4139

Intrat în redacție: 30 I 1993

MARIANA ROPOTĂ
PETRE CAPOTĂ

Determinarea conţinutului de bor din combinaţii cu titan şi zirconiu

C.Z.:546.27

This paper presents two methods for boron content determination from its titanium and zirconium combinations:

- volumetric methods; boron is solved by pyrohydrolytic decomposition of sample a 1300°C followed by its absorbtion in water. The boric acid thus obtained is titrated with a solution of sodium hydroxide 0.1 N in presence of manitol.

- spectrometric method by atomic emission using direct current plasma (D.C.P.).

In this case the sample is melting with potassium pyrosulphate.

În studiile privind tehnologia de obţinere a compuşilor borului cu titan şi zirconiu o direcţie importantă a constituit-o sinteza borurilor de titan şi zirconiu. Dintre acestea importanţă practică au TiB_2 şi ZrB_2, care formează noi materiale ceramice cu proprietăţi deosebite.

Datele din literatură arată că borurile de titan şi zirconiu sunt compuşi interstiţiali, formaţi prin ocuparea golurilor tetraedrice şi octaedrice din reţeaua de titan şi zirconiu metalic, cu atomi de bor, rezultând o structură cristalină hexagonală. Deoarece în procesul de obţinere a acestor compuşi, folosind ca reducător cărbunele se mai formează şi alte tipuri de boruri, s-a încercat atât determinarea borului total, cât şi punerea în evidenţă prin spectrometrie de difracţie RX a tipurilor de compuşi care se formează.

Pentru dezagregarea borurilor se foloseşte de regulă metoda topiturii alcaline cu: K_2CO_3; Na_2CO_3; $NaHSO_4$; $K_2S_2O_8$ (1:4); $CaCO_3$; $KHPO_4$; NaOH (0,5:1); Na_2CO_3: $NaNO_3$ (5:1), [1-6].

În această lucrare s-a studiat posibilitatea de analiză a acestor compuşi folosind două metode:

- descompunerea pirohidrolitică a compuşilor şi determinarea borului prin titrare cu soluţie de NaOH 0,1 N în prezenţă de manită [7];

- dezagregarea compuşilor prin topire cu pirosulfat de potasiu urmată de determinarea borului prin spectrometrie de emisie în plasma D.C.P.

Partea experimentală

Determinarea borului după aducerea lui în soluţie prin pirohidroliză

Proba se supune unei descompuneri pirohidrolitice între 1300° - 1350°C când are loc reacţia:

$$2B + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 3H_2$$

Acidul boric format este absorbit în apă distilată.

Instalaţia de descompunere pirohidrolitică utilizată este prezentată în figura 1.

Verificarea instalaţiei în ceea ce priveşte etanşeitatea precum şi bunul mers al dezagregării, s-a făcut pe o probă oarbă şi pe etaloane cu conţinut de bor cunoscut.

Au fost cântărite la balanţa analitică probe de 0,1-0,2 g din materialul de analizat măcinat la o granulaţie de 200 mesh.

Chim. MARIANA ROPOTĂ şi fiz. PETRE CAPOTĂ, Institutul de Metale Neferoase şi Rare, Bucureşti

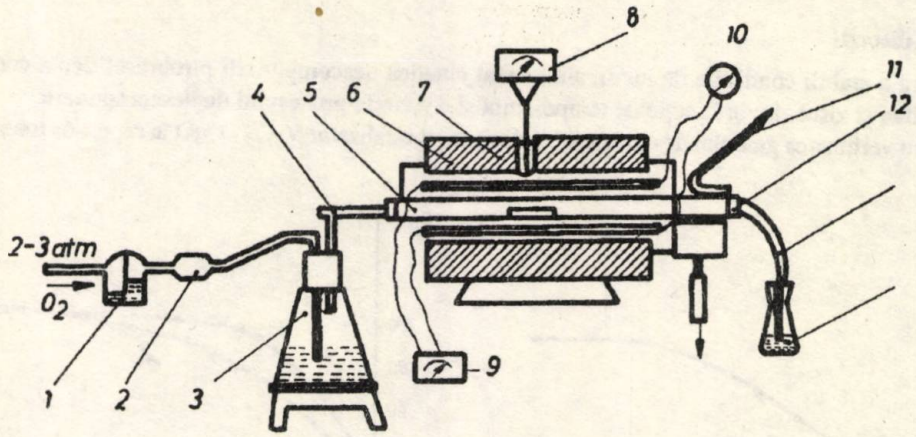


Fig. 1. Schema instalaţiei de pirohidroliză a borului

1 - Vas Tiscenko cu sol. NaOH 20%
2 - Bulă umplută cu vată de sticlă
3 - Vas Erlenmeyer cu apă
4 - Tub metalic
5 - Tub de pirolan
6 - Nacelă de pirolan
7 - Cuptor cu bare de silită
8 - Termocuplu
9 - Transformator
10 - Ampermetru
11 - Ţeavă de răcire
12 - Inel de cauciuc
13 - Ţeavă de culegere
14 - Vas Erlenmeyer cu apă

Proba a fost introdusă sub forma unui strat subţire în nacela de pirolan, care a fost în prealabil calcinată la 1000°C. Nacela cu probă s-a introdus în tubul de pirolan al cuptorului încălzit la temperatura stabilită (în funcţie de natura materialului), care a fost închis imediat cu un dop de cauciuc prevăzut cu o ţeavă metalică prin care se trece oxigen saturat cu vapori de apă. Acidul boric format în procesul de pirohidroliză este antrenat cu vapori de apă prin răcitor, în colectorul în care se găseşte apă bidistilată. Din soluţia de acid boric, astfel obţinută, se determină conţinutul de bor prin metoda volumetrică de titrare cu NaOH 0,1N în prezenţă de fenolftaleină şi manită (1 g) [7].

Dezagregarea probei prin topire alcalină

S-a folosit un amestec de Na_2CO_3:$NaNO_3$ în raport 5:1 şi pirosulfat de potasiu. Pentru dezagregare, s-au cântărit la balanţa analitică, probe în jur de 0,1g la care s-au adăugat aproximativ 5-7 g fondant, iar topirea s-a făcut la flacăra unui bec de gaz (aproximativ 900°C) timp de 15 min. Topitura obţinută a fost dizolvată în apă uşor acidulată. Determinarea conţinutului de bor din soluţia obţinută s-a făcut prin tehnica spectroscopiei de emisie în plasmă folosind sursa D.C.

Condiţii instrumentale de lucru pentru D.C.P.

Spectrometru cu reţea tip "echelle"

Pentru dispersia ordinelor: Prisma 30°
Bor λ = 2497,73;
Ordinul spectral: 90;
Dispersia: 0,08 nm/mm;
Limita de detecţie: 0,01µg/ml;
Dimensiunile fantelor: 25 µ x 300µ
Sursa D.C.P. (plasma de curent continuu)
Electrozii: 2 anozi de grafit pirolitic în teci ceramice
1 catod de wolfram
Debit de argon: anozi 1,3 l/min;
catod 1,3 l/min;
pulverizator 5 l/min;
Debitul de luarea probei: 2-3 ml/min

Rezultate şi discuţii

Pentru a stabili condiţiile de lucru, s-a studiat cinetica descompunerii pirohidrolitice a compuşilor borului cu titan şi zirconiu, în funcţie de temperatura şi de durata procesului de descompunere.

Pentru verificarea gradului de oxidare s-a folosit drept catalizator V_2O_5 - CuO în raport de masă 2:1 [9].

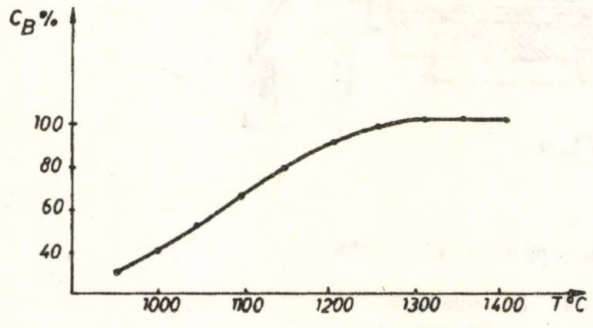


Fig. 2a. Variaţia conţinutului de bor din soluţie în funcţie de temperatură în cazul descompunerii pirohidrolitice a borurilor de titan şi zirconiu

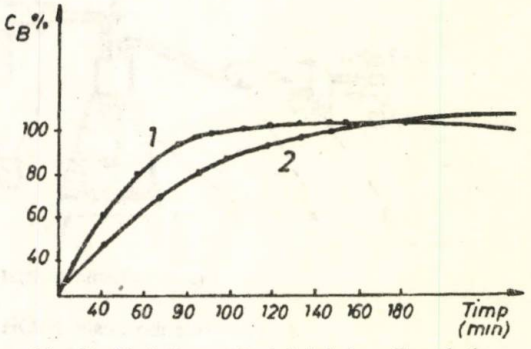


Fig. 2b. Variaţia conţinutului de bor din soluţie în funcţie de timp la descompunerea pirohidrolitică a borurilor de titan şi zirconiu.
1- fără catalizator; 2 - cu catalizator

După cum se vede în figura 2a şi 2b, în cazul probelor fără catalizator, timpul optim pentru pirohidroliză este de 2h şi temperatura între 1300°-1350°C. Prin utilizarea catalizatorului V_2O_5 - CuO, s-a constatat că timpul creşte la 3h, menţinând temperatura constantă. Această comportare poate fi pusă pe seama faptului că se măreşte cantitatea de material din nacelă prin amestecare cu catalizatorul. Din diagrame se constată că influenţa catalizatorului a fost foarte mică, iar conţinutul de bor este practic acelaşi.

Acelaşi lucru se observă şi din tabelul 1, în care sunt prezentate rezultatele privind variaţia conţinutului de bor în prezenţa sau absenţa catalizatorului.

Din rezultatele obţinute, prezentate în tabelul 2, s-a constatat că, pentru aducerea borului în soluţie, topirea cu pirosulfat de potasiu este cea mai eficientă pentru aceste tipuri de materiale. Din acest motiv, aceasta a fost utilizată în toate determinările ulterioare.

Rezultatele comparative privind cele două metode folosite sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 1

REZULTATELE OBŢINUTE FOLOSIND DEZAGREGAREA PRIN PIROHIDROLIZĂ A PROBELOR DE ANALIZAT ÎN CAZUL COMPUŞILOR DE TITAN ŞI ZIRCONIU

Nr. crt.	Denumirea probei*	Conţinutul de B% în soluţie determinată volumetric	
		cu catalizator V_2O_5+CuO	fără catalizator
1	Z_1	10,53	9,90
2	Z_2	10,00	9,60
3	T_1	24,20	24,00
4	T_2	25,00	24,70
5	T_3	20,40	19,80
6	T_4	24,60	24,20

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE FOLOSIND DEZAGREGAREA PRIN TOPIRE ALCALINĂ A PROBELOR DE ANALIZAT

Nr. crt.	Denumirea probei*	Conținutul de B% în soluție determinat prin D.C.P.	
		topitură $CuNa_2CO_3$:$NaNO_3$ 5:1	topitură cu pirosulfat de potasiu
1	Z_1	6,18	8,20
2	Z_2	6,00	8,00
3	T_1	17,80	22,40
4	T_2	18,70	21,60
5	T_3	13,20	16,40
6	T_4	20,90	23,80

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA BORULUI PRIN METODELE PREZENTATE

Nr. crt.	Denumirea probei*	Conținut de B%			
		Volumetric		Spectroscopie de emisie D.C.P.	
		pirohidroliza		topitura cu Na_2CO_3:$NaNO_3$ 5:1	topitura cu pirosulfat de potasiu
		cu catalizator	fără catalizator		
1	Z_1	10,43	9,90	6,18	8,20
2	Z_2	10,00	9,60	6,00	8,00
3	T_1	24,20	24,00	17,80	22,40
4	T_2	25,00	24,70	18,70	21,60
5	T_3	20,40	19,80	13,20	16,40
6	T_4	24,60	24,20	20,90	23,80

*) Probele Z_1, Z_2 sunt compuși ai borului cu zirconiu; T_1,T_2,T_3,T_4 sunt compuși ai borului cu titan

Concluzii

Pe baza rezultatelor experimentale obținute se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Dintre cele două tipuri de dezagregare prin topire folosite, cea care a dat rezultatele cele mai bune este dezagregarea cu pirosulfat de potasiu.

2. Din rezultatele obținute, prin dezagregare cu topitură și prin decompunere pirohidrolitică, aceasta din urmă s-a constatat a fi cea mai indicată deoarece:

a) folosește reactivi în cantitate mai mică;

b) prezintă precizie mai mare (posibilitatea reținerii complete a borului într-o incintă închisă);

c) are reproductibilitate bună.

Bibliografie:

1. WALSH, J.N., Analyst, **110**, nr. 8, 1985, p. 959
2. REED, R.A., Analyst, **102**, 1977, p. 831
3. BALAKSHINA, A.V. și SOKOLOVA, M.A., Zav. Lab., **42**, nr. 2, 1976, p. 152
4. DUCHATEAU, N.L., VERBRUGGEN, A., HENDRIKX, F., De BIEVRE, P., Talanta, **33**, nr. 4, 1986, p. 291
5. DIN, V.K., Anal. Chim. Acta, **159**, nr. 5, 1984, p. 387
6. HALL, G.E.M., PELCHATJ.C., Analyst, **111**, nr. 11, 1986, p. 1255
7. KOVALENKO, A.O., ZHALYBINA, V.D. și MAIBORODA, I.K., Zav. Lab., **36**, nr. 8, 1970, p. 920
8. DUMITRESCU, P. și ROPOTĂ, M., a VII a Consfătuire pe țară, Chimia Analitică și Controlul de Calitate, Tg. Mureș, 14-15 mai 1987
9. HAMVER, R.M. și De AETH, L.A., Talanta, **27**, nr. 6, 1980, p. 535

Intrat în redacție: 30 I 1995

SIMION GOCAN
SIMONA COBZAC

Determinarea cantitativă a hiperozidului din maceratul glicerinic de Betula Verrucosa prin cromatografie pe strat subţire/fotodensitometrare

C.Z.:544.844:615.53

A method for quantitative determination of the hyperosid from glycerol solution of Betula Verrucosa, using TCL/photodensitometry, is discussed in detail. The sample was cleaned by solid phase extraction (C_{18}) and then applied on thin-layer plate. For TLC silica gel plates Sil G F_{254} were used and as eluent: ethyl acetate/formic acid/water/(80:10:10,v/v).A standard solution of hyperosid was extracted on solid phase (C_{18}) and the results showed a very good recovery (99%). A regression equation for quantification hyperosid from glycerol solution of Betula Verrucosa was used. The quantity of hyperosid was found to be 0.044 mg/mL in glycerol solution of Betula Verrucosa.

Utilizarea extractelor din plante sub forma unor tincturi (soluţii alcoolice) sau soluţii homeopate în tratarea diferitelor afecţiuni are un curs ascendent. Orice medicament, care se fabrică, este supus unui control de calitate. La fel se procedează şi în cazul extractelor de plante. Acest control în cazul extractelor de plante se face după farmacopeea homeopatică. Aceasta prevede efectuarea unui control calitativ asupra tincturii respective cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire. Cromatograma obţinută constituie un document sub forma unei amprente a extractului plantei respective şi aceasta poate fi comparată cu amprenta unui extract al plantei deteminată botanic. În acest mod orice fals este detectat.

În prezent se efectuează o cromatografie pe strat subţire a extractului alături de substanţe etalon. Etaloanele sunt componenţi activi care trebuie să se regăsească şi în extractul din plante. Placa cromatografică după vizualizare se fotografiază şi fotografia devine document.

Aplicarea cromatografiei pe strat subţire în controlul extractelor din plante are avantajul simplităţii, preţului de cost scăzut pe analiză şi nu necesită o prelucrare specială a extractului (tincturii). În ultimii ani numărul lucrărilor care abordează calitativ şi cantitativ caracterizarea diferitelor extracte de plante medicinale prin cromatografia pe strat subţire şi fotodensitometrare este în plină creştere.

Prin cromatografia pe strat subţire şi fotodensiometrare au fost determinaţi o serie de alcaloizi [1-20], glicozide [21-22], flavone [23-52], pigmenţi naturali [53-57], precum şi alte clase de compuşi din extracte de diferite plante [58-66].

Alături de extractele alcoolice se utilizează şi maceratele glicerinice. Acestea sunt extracte din diferite plante medicinale, utilizate tot în scopuri terapeutice. Extractul de macerat glicerinic din Betula Verrucosa (denumirea populară mesteacăn) se obţine din muguri şi are acţiune farmacologică de normalizare a rezistenţei la infecţii în rinofaringite repetate la copii [67].

Pe de altă parte, se cunoaşte că extractele de Betula Verrucosa conţin substanţe din clasa glicozidelor de tip flavonoidic [68]. Unul din componenţii principali din această clasă este hiperozidul (quercitin-3'-o-galactozid), în care agliconul este quercitina, iar restul de zahăr, D-glucoza.

Acesta este motivul pentru care în această lucrare se pune problema separării şi determinării cantitative prin cromatografie pe strat subţire/fotodensitometrare a hiperozidului. Pentru analiza acestora prin cromatografie pe strat subţire, proba trebuie prelucrată în prealabil, deoarece glicerina împiedică cromatografierea directă.

Chim. SIMION GOCAN şi chim. SIMONA COBZAC, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj/Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Partea experimentală

Chimicale, reactivi şi standarde

Silicagel S pentru coloane cromatografice (Riedel-de Haen AG Seelze-Hannover, Nr. 31614), octadeciltriclorsilan pentru sinteze (Merck Art. 822170), alcool metilic p.a. (Chimopar Bucureşti), toluen, acetonă, acid formic, acetat de etil p.a., HCl soluţie volumetrică 0,1n (Reactivul Bucureşti), plăci cromatografice Sil G F_{254} (Macherey Nagel), hiperozid (Roth), macerat glicerinic de Betula Verrucosa (Plantextrakt, Rădaia/Cluj).

Prepararea soluţiilor

Soluţie etalon (stoc) de hiperozid 0,5 mg/ml în metanol, soluţie de macerat glicerinic de Betula Verrucosa se obţine prin diluarea a 1 ml din aceasta cu 70 ml 1% metanol în apă.

Prepararea fazei solide

Faza solidă de silicagel modificat cu C_{18} a fost sintetizată conform procedeului descris [69-73], care a fost modificat, făcând metilarea octadeciltriclorsilanului înaintea silanizării silicagelului.

Extracţia pe fază solidă a componentelor active

În vederea extracţiei s-a utilizat o microcoloană de polietilenă (d_i=10 mm, L=50mm) umplută cu 1 ml silicagel C-18. Faza solidă a fost condiţionată cu 5 ml metanol urmată de o spălare cu 5 ml apă.

Pentru determinarea gradului de recuperare s-a procedat astfel: 1 ml soluţie stoc diluată cu 70 ml 1% metanol în apă a fost trecută prin microcoloana de extracţie pregătită cu un debit de 10 ml/min. Hiperozidul reţinut a fost eluat cu 5 ml metanol acidulat (HCl 0,1n, *p*H=3,5), extractul obţinut fiind evaporat la sec în curent de argon. Reziduul obţinut s-a reluat în 1 ml metanol (soluţia *A*).

În vederea înlăturării glicerinei a fost diluat 1 ml macerat glicerinic de Betula Verrucosa cu 70 ml soluţie 1% metanol în apă. Această soluţie a fost trecută cu un debit de 10 ml/min printr-o microcoloană de extracţie pregătită. Componenţii reţinuţi au fost eluaţi de pe faza staţionară cu 5 ml metanol acidulat (HCl 0,1n, *p*H=3,5), extractul a fost evaporat la sec în curent de argon. Reziduul obţinut a fost reluat în 1 ml metanol (soluţie *B*).

Îndepărtarea glicerinei se realizează datorită faptului că faza staţionară, care constituie umplutura microcoloanei, este formată din silicagel - C_{18} care are caracter hidrofob pronunţat şi evident glicerina nu este reţinută datorită caracterului său polar.

Cromatografiere

Developarea s-a realizat în cameră de developare normală saturată. S-au utilizat plăci cu strat subţire Sil G F_{254}, (20x10 cm), iar ca eluent un amestec de: acetat de etil/acid formic/apă (80:10:10, v/v). Probele au fost aplicate sub formă de spoturi cu un aplicator automat Desaga TLC - Aplicator AS-30, după un program prestabilit: pentru soluţia etalon (stoc) 1,2,3.....,10µl/spot; soluţia *A*: 5; 5 µl/spot; soluţia **B**: 20; 20 µl/spot, cu intervale de 1 cm între spoturi.

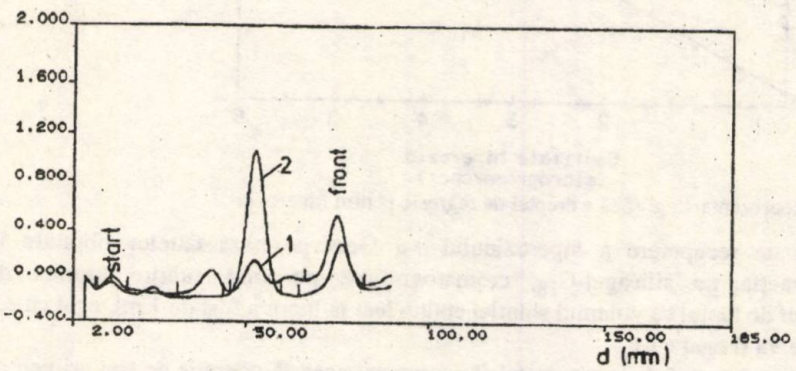


Fig. 1. Densitograma maceratului glicerinic de Betula Verrucosa (*1*) peste care a fost suprapusă densitograma; hiperozidului (*2*)

Fotodensitometrare

Fotodensitometrarea s-a realizat cu un fotodensitometru Shimadzu CS-9000, prin reflexie la 370 nm. În figura 1 este redată densitograma maceratului glicerinic peste care a fost suprapusă densitograma hiperozidului. Această suprapunere s-a făcut în scopul identificării spotului hiperozidului corespunzător din proba de macerat, cu valoarea R_f=0,60.

Rezultatele fotodensitometrării ariei spoturilor corespunzătoare soluţiei etalon de hiperozid se prezintă sub formă de impulsuri. Fiecare spot a fost densitometrat de două ori, iar rezultatele obţinute sunt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA FOTODENSITOMETRAREA SPOTURILOR SOLUȚIEI ETALON DE HIPEROZID

Volum, µl/spot	Cantitate hiperozid, µg/spot	Arie (impulsuri)	
1	0,5	30165	31289
2	1,0	49934	52032
3	1,5	81321	79850
4	2,0	101504	104117
5	2,5	128876	131615
6	3,0	150822	155608*
7	3,5	169686	175699
8	4,0	185674	189213
9	4,5	206645	216810
10	5,0	232131	235486

În urma prelucrării statistice a datelor din tabelul 1 s-a obținut ecuația dreptei de regresie:

$$Y = 11214 + 44985\,X$$

în care Y reprezintă numărul de impulsuri proporțional cu aria spotului, iar X este cantitatea de hiperozid exprimată în µg/spot. Reprezentarea grafică a dreptei de regresie este redată în figura 2. Valoarea cu asterisc a fost eliminată, neîncadrându-se în intervalul de încredere de 95%.

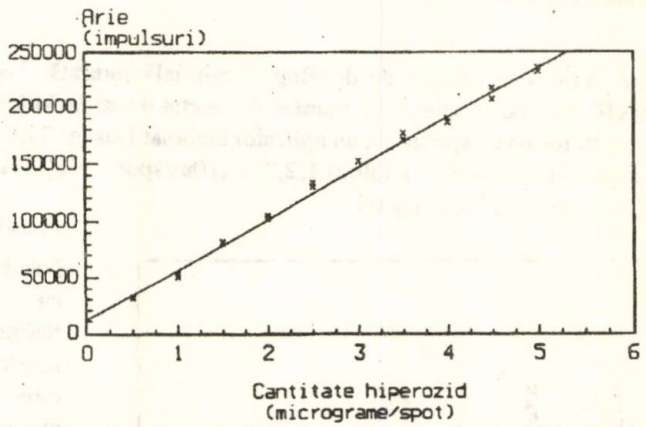


Fig. 2. Reprezentarea grafică a dreptei de regresie pentru hiperozid

Determinarea gradului de recuperare a hiperozidului s-a făcut pe baza datelor obținute la prelucrarea soluției *A*: extracția pe silicagel-C_{18}, cromatografiere pe strat subțire urmată de fotodensitometrare. Ținând cont de faptul că volumul soluției etalon luat în lucru a fost de 1 ml, egal cu cel al soluției *A*, factorul de diluție va fi egal cu 1.

Pentru reducerea erorilor datorate fotodensitometrării s-a repetat această operație de trei ori pentru fiecare spot. Cantitatea de hiperozid a fost calculată pe baza ecuației de regresie stabilită, iar gradul de recuperare ca raportul dintre cantitatea regăsită către cantitatea supusă extracției.

Rezultatele experimentale sunt redate în tabelul 2.

Așa cum se constată din tabelul 2 extracțiA pe fază solidă de silicagel-C_{18} a hiperozidului prezintă un înalt grad de extracție (99,64±5,04%).

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA EXTRACȚIA PE FAZĂ SOLIDĂ A HIPEROZIDULUI DUPĂ CROMATOGRAFIERE ȘI FOTODENSITOMETRARE.
SOLUȚIE ETALON: 5 µl ECHIVALENT CU 2,5 µl HIPEROZID

Soluția A			% *R*	%*R*±DS
Volum, µl/spot	Arie spot *Y*, impulsuri	Cantitate regăsită *X*, µg		
5	118839 116399 121341	2,39 2,34 2,45	95,69 93,52 97,92	99,64±5,04
5	126813 132005 124258	2,57 2,69 2,51	102,78 107,40 100,52	

După identificarea spotului corespunzător hiperozidului (R_f=0,60) pe cromatograma maceratului glicerinic de Betula Verrucosa s-a trecut la fotodensitometrarea acestuia. Fiecare spot a fost densitometrat de trei ori. Volumul soluției de macerat glicerinic de 1 µl este identic cu cel al soluției B și deci factorul de diluție este egal cu 1.

Cantitatea de hiperozid din spotul de pe cromatograma maceratului glicerinic de Betula Verrucosa s-a calculat cu ajutorul ecuației de regresie. Cunoscând volumul de probă aplicat din soluția *B* pe placa cromatografică și factorul de diluție s-a calculat cantitatea de hiperozid din maceratul glicerinic de Betula Verrucosa. Rezultatele obținute sunt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE PRIVIND DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE HIPEROZID ÎN MACERATUL GLICERINIC DE BETULA VERRUCOSA

Soluție B, µl/spot	Arie spot hiperozid, impulsuri	Cantitate hiperozid, µg/spot	Cantitate hiperozid X±DS, µg/spot	Concentrație hiperozid în macerat, mg/ml
20	50070 52332 54050	0,86 0,91 0,95	0,88±0,05	0,044±0,0025
20	50384 49248 47611	0,87 0,91 0,95		

Concluzii

S-a realizat extracția componenților activi din soluția glicerinică pe o fază solidă silicagel-octadecilsilan (C_{18}). Extracția hiperozidului se realizează în condiții foarte bune, gradul de recuperare fiind mai mare de 99%. Pe domeniul investigat, 0,5-5 µg hiperozid/spot, curba de calibrare este lineară. Metodologia elaborată se pretează analizei cantitative a hiperozidului din probe de macerate glicerinice în care spotul acestuia apare separat față de restul componenților de pe cromatogramă.

Bibliografie

1. AL-SAID, M.S., EWANS, W.C. și GROUT, R.J., Phytochemistry, **28**, 1989, p. 3211
2. CASTEDO, L., LOPEZ, S., RODRIQUES, A. și VILLAVERDE, C., Phytochemistry, **28**, 1989, p. 251
3. HAYMAN, A.R. și GRAY, D.A., Phytochemistry, **28**, 1989, p. 673
4. JOSHI, B.S., DESAI, H.K., PELLETIER, S.W., SNYDER, J.K., ZHANG, K. și CHEN, S.Y., Photochemistry, **29**, 1990, p. 357
5. HAHN, E., Gyogyszéreszet, **34**, 1990, p. 349
6. BOTZ, L., NYIREDY, S. și STICHER, O., J. Planar Chromatogr. - Mod. TLC, **3**, 1990, p. 193
7. MONFORTE-GONZALES, M., AYORA-TALAVERA, T., MOLDONADO-MENDOZA, I.E. și LOYOLA-VARGAS, U.M., Phytochem. Analysis, **3**, 1992, p. 117
8. GALAVIC, D., J. Chromatogr. **591**, 1992, p. 367

9. TSCHIRCHE, D. şi KRAUS, L., Deutsche Apotheker Zeitung, **132**, 1992, p. 2560
10. NIKOLOVA-DAMTANOVA, B., TAM, M.N. . şi PYSKYULEV, B., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 271
11. XIE, P.S., YAN, Y.Z. şi LIN, Q.L., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 302
12. GHEDIRA, K., CHEMLI, R., RICHARD, B., NUZILLARD, J-M., ZECHES, M. şi Le MENOLIVIER, L., Phytochemistry, **32**, 1993, p. 1591
13. AMOR-PRATS, D. şi HARBONE, J.L., Biomedical Systematics and Ecology, **21**, 1993, p. 455
14. BOTZ, L., HAHN, E. şi SZABO, L.Gy., Acta Botanica, **36**, 1993, p. 229
15. GOLKIEWICZ, W., GADZIKOWSKA, M., KUCZYNSKI, J. şi JUSIAK, L., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 382
16. POTHIER, J., GALAND, N., TIVOLLIER, P. şi VIEL, C., J. Planar Chromogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 220
17. YE, Y., QIN, G-W. şi XU, R.S., J. of Natural Products, **57**, 1994, p. 665
18. PARVAIS, O., STRICHT, V.B., VANHAELEN-FASTRE, R. şi VANHAELEN, M., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 80
19. LEMIRE, S.W. şi BUSH, K.L., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 221
20. WAYNE, S.T., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 95
21. POUKENS-RENWART, P., TITS, M. şi ANGEMONT, L., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 435
22. MATYSIK, G. şi WOJTASIK, E., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, 7, 1994, p. 35
23. AYER, W.A., BROWNE, L.M. şi LIN, G., J. of Natural Products, **52**, 1989, p. 119
24. HEIMLER, D. şi BODDY, V., J. Chromatogr., **446**, 1989, p. 371
25. JAY, M. şi ISMAILI, A., Phytochemistry, **28**, 1998, p. 3025
26. MALTERUD, K.E., HANCHE-OLSEN, I. M. şi SMITH-KIELLAND, I., Planta Med., **55**, 1989, p. 569
27. OLLIVIER, E.V., ELIAS, R., FAURE, F., BALANSARD, A. şi BONDON, G., Planta Med., **55**, 1989, p. 73
28. BABA, K., TANIGUTI, M., YONEDA, Y. şi KOZAWA, M., Phytochemistry, **29**, 1990, p. 247
29. MARKHAM, K.R., FRANKE, A., MOLLOY, B.P.J. şi WEBBY, R.F., PHYTOCHEMISTRY, **29**, 1990, p. 501
30. HEIMLER, D., MITTEMPERGHER, L., BUZZINI, P., şi BODDY, V., Chromatographia, **29**, 1990, p. 16
31. MERFORT, WILLUHN, G. şi JERGA, C., Deutsche Apotheker Zeitung, **130**, 1990, p. 980
32. CROWFORD, L., McDONALD, G.M. şi FRIEDMAN, M., J. Agric. Food, Chem., **38**, 1990, p. 2169
33. FIASSON, J.L., FIASSON, K.G., MUGNIER, G., BARGHI, N. şi YAKOVLEV, S.S., Biochemical Systematics and Technology, **19**, 1991, p. 157
34. BILLETER, M., MEIER, B. şi STICHER., J. Planar Chromatogr. Mod. TLC, **3**, 1990, p. 370
35. HÄRMÄLÄ, P., BOTZ, L., STICHER, O. şi HILTUNEN, R., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **3**, 1990, p. 515
36. WAKSMNDZKA-HAJONS, M. şi WAWRZYNOWICZ., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **3**, 1990, p. 439
37. BASHIR, A., HAMBURGER, M., GIPTA, M.P., SOLIS, P.N. şi HOSTETTMANN, K., Phytochemistry, **30**, 1991, p. 3781
38. HEIMELR, D. şi PIERONI, A., Chromatographia, **31**, 1991, p. 247
39. BUDZIANOWSKI, J., J. Chromatogr., **540**, 1991, p. 469
40. SCHMIDT, P.C. şi VOGEL, K., Deutscher Apotheker Zeitung, **132**, 1992, p. 462
41. WOLLENWEBER, E. şi RYSTAIYAN, H.A., Biochemical Systematics and Ecology, **19**, 1991, p. 673
42. ANYANWUTAKU, I.O., ZIRBES, E. şi ROSAZZA, J.P.N., J. of Natural Products, **55**, 1992, p. 1498
43. CONDE, E., CADAHIA, E. şi GARCIA-VALLEJO, M.C., Chromatographia, **33**, 1992, p. 418
44. HEIMLER, D., PIERONI, A., TATTINI, M. şi CIMATO, A., Chromatographia, **33**, 1992, p. 369
45. HOFFMANN-BOHN, K., LOTTER, H., SELIGMANN, P. şi WAGNER, H., Planta Med., **58**, 1992, p. 544
46. SCHÜSSEL, M. şi HÖLZI, J., Deutsche Apotheker Zeitung, **132**, 1992, p. 1327
47. SAKER, M.K., PETEREIT, F. şi NAHRSTEDT, A., Phytochemistry, **33**, 1993, p. 171
48. DESROCHEOS, A.M. şi BOHM, B.A., Biochemical Systematics and Ecology, **21**, 1993, p. 449
49. GARCIA, S., HEINZEN, H., MARTINEZ, R. şi MOYNA, P., Chromatographia, **35**, 1993, p. 430
50. GUEDON, D., ABBE, P. şi LAMAISON, J.L., Biochemical Systematics and Ecology, **21**, 1993, p. 607
51. OKAMOTO, M., OHTA, M., KAKUMU, H. şi OMORI, T., Chromatographia, **35**, 1993, p. 281
52. BARTOLOME, E.R., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 70
53. HEIMLER, D., MICHELOZZI, M. şi BODDI, V., Chromatographia, **28**, 1989, p. 148
54. MAYSIK, G., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 146
55. CIKALO, J.M. şi POOLE, S.K., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 200
56. SHERMA, J., O'HEA, C.M., şi FRIED, B., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **5**, 1992, p. 343
57. CSERHATI, T., FORGACS, E. şi HOLLO, J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 472
58. WAKSMUNDZKA, M. şi WAWRZYNOWICZ, T., J. Planar Chromatogr.- Mod. TLC, **7**, 1994, p. 58
59. DUEZ, P., MILCAMP, A., LOMPO, M., GUISSON, P. şi HANOCQ, M., J. Planar Chromatogra.- Mod. TCL, **7**, 1994, p. 5
60. DELLACASSA, E., MARTINEZ, R. şi MOYNA, P., J. Planar Chromatogr.- Mod. TLC, **6**, 1993, p. 326
61. BETTI, A., LODI, G., BIGHI, C., CHIORBOHI, G. şi COPPI, S., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 301
62. POOLE, S.K., DALY, L.S. şi POLLE, F.C., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 129
63. LAFONT, R., PORTER, C.J., WILLIAMS, E., READ, H., MORGAN, D.E. şi WILSON, D., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **6**, 1993, p. 421
64. WAKSMUNDZKA, M. şi WAWRZYNOWICZ, T., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 315
65. KIRIDENA, W., POLLE, K.S. şi POOLE, F.C., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p. 273
66. MATYSIK, G., KOWALSKY, J., STRZELECKA, H. şi SOCZEWINSKI, E., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **7**, 1994, p.129
67. BERCEA, M. şi PEEV, Al., Mic lexicon de gemoterapie, Imprimeria "Ardealul", Cluj-Napoca, 1993
68. WAGNER, H., BLADT, S. şi ZGAINSKI, E.M., Drogenanalyse, Dünnschichtchromatographische Analyse von Arzneidrogen, Springer-Verlang, Berlin, 1983, p. 167
69. BERENDSEN, E.G., PIKAART, K.A. şi DE GALA, L., J. Liquid Chromatogr., **3**, 1980, p. 1437
70. TANAKA, R.K., TOKUDA, Y., IWAGUCHI, K. şi ARAKY, M., J. Chromatogr., **239**, 1982, p. 761
71. GILIPN, R.K. şi SISCO, R.W., J. Chromatogr., **142**, 1977, p. 823
72. UNGER, K.K., BEKER, N. şi ROUMELIOTIS, P., J. Chromatogr., **125**, 1976, p. 115
73. ERICSON, M.B. şi BLOMBERG, H.L., Journal of HRC and CC, **3**, 1980, p. 345

Intrat în redacţie: 6 III 1995

SULTANA CIOLAC
MARIANA CĂLIN
EUGEN ROMAN
ADRIAN JIANU

Comportarea la coroziune a aliajelor amorfe aluminiu-mischmetal- metal tranziţional (Al-Mm-MT)

C.Z.: 620.193.9

The results of the potentiostatic polarization studies taken on some Al-Mm-MT metallic glasses in reducing acid media are presented. The rest potentials development and the electrochemical parameters evaluated from the anodic and cathodic curves were correlated with the alloys composition, and related to those of the alloying components in crystalline state. Our results indicate that: alloying with rare earths does not affect interface processes; the transition metals interfere with the hydrogen reduction kinetics determining its acceleration by increasing Ni content in the alloy composition; substitution of Ni by Fe contributes to corrosion rate reduction, to passive state extension and stabilization, so that Al-Mm-Fe alloy behaves better than Al-Mm-(Fe, Ni) and Al-Mm-Ni alloys.

Preocupările legate de elaborarea şi caracterizarea aliajelor amorfe cu baza aluminiu sunt de dată relativ recentă. Ele provin din constatarea avantajelor conferite de procesarea prin soldificare ultrarapidă în obţinerea de produse uşoare cu rezistanţă mecanică ridicată şi cu posibilităţi de compactizare ulterioară prin metalurgia pulberilor [1-3]

Solidificarea ultrarapidă, prin efectul de extindere a solubilităţii în starea solidă, lărgeşte posibilităţile de aliere ale aluminiului fie prin mărirea gradului de aliere (cu elemente clasice - Li, Cu, Mg, Zn etc.) fie prin diversificarea gamei elementelor de aliere (cu elemente neuzuale - Ni, Fe, lantanide).

Rezultatele observaţiilor efectuate după 1980 atestă posibilitatea obţinerii de sticle metalice ductile în sisteme binare Al - Ln (Ln - lantanide) şi ternare Al - Ln -MT (MT- metal tranziţional) în care conţinutul de Al este de minim 80% at [3,4]. Caracterul amorf al acestora este asigurat de pământurile rare, în timp ce ductilitatea este conferită de adaosul de metal tranziţional.

Dintre toatele aliajele amorfe obţinute până în prezent, sistemul Al-Ln-MT posedă cele mai bune proprietăţi mecanice (*Rm* >1000 M Pa şi HV~350 kg/mm^2) şi stabilitatea termică (250-350°C). Comportarea la coroziune a acestora a fost numai sumar investigată. Cele câteva informaţii existente se referă la vitezele de coroziune (în HCl; NaOH) evaluate din teste de imersie. Lipsesc în totalitate date privitoare la comportarea electrochimică şi a efectelor alierii asupra acesteia.

O situaţie asemănătoare se constată şi în studiul sticlelor metalice Al-Mm-MT, unde Mm- amestec de pământuri rare, MT-Ni, Fe.

Date anterioare [5] privind efectul adaosurilor de 0 - 3% gr Mm la aliajele cristaline Al-Cu, Ni, Mg; Al-Cu, asupra pierderii de greutate în timp la expunerea în HCl 1N, atenţionează asupra efectelor slabe, chiar adverse, ale lantanidelor adăugate în proporţii ce depăşesc limita de solubilitate.

În acest studiu se urmăreşte investigarea electrochimică a coroziunii aliajelor Al-Mm-MT, obţinute prin solidificare ultrarapidă, în mediu acid cu/fără adaosuri de ioni depasivaţi (Cl^-), în scopul elucidării efectelor alierii cu metale tranziţionale asupra rezistenţei şi stabilităţii suprafeţei.

În lipsa unor date de referinţă, interpretarea rezultatelor se face prin raportarea la comportarea

Dr.chim. SULTANA CIOLAC, dr. chim. EUGEN ROMAN, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică; dr.ing. MARIANA CĂLIN. Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Metalurgie.
Ing. ADRIAN JIANU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor

componentelor de aliere cristaline examinate în condiţii identice (date proprii) sau similare(date de literatură). Testele paralele pe metale masive cristaline includ Al comercial 99,5%, Ni de puritate electrochimică şi Fe Armco.

Partea experimentală

Aliajele amorfe Al-Mm-MT (Mm% at = Ce -51,6; La-21,9; Nd - 18,4; Pr-6,1; Sm-2,0) cu compoziţia prezentată în tabelul 1 s-au obţinut prin solidificare ultrarapidă (10^5 C/s) a unui jet fin de topitură venit în contact cu un disc de răcire din cupru aflat în mişcare de rotaţie (1200 rot/min). Detalii asupra condiţiilor de elaborare au fost publicate într-o lucrare anterioară[6].

Benzile rezultate au avut grosimi de 25-38 μm, lăţimi de 1-3 mm, lungimile ajungând la aproximativ 1,5 m.

Tabelul 1

COMPOZŢIA AIAJELOR AMORFE (% AT)

Nr. aliaj	Formula brută	Compoziţa nominală			
		Al	Mm	Fe	Ni
1	$Al\ Mm_{4,4}\ MT_{8,2}$	84,7	4,4	8,2	0
2	$Al\ Mm_{8,6}\ MT_{8,2}$	83,2	8,6	6,3	1,9
3	$Al\ Mm_{9,3}\ MT_{8,3}$	82,4	9,3	1,8	6,5
4	$Al\ Mm_{9,3}\ MT_{7,8}$	83,0	9,3	0	7,8

Testele de coroziune s-au efectuat în soluţii de H_2SO_4 0,1N± NaCl 0,001; 0,01N,la temperatura de 25±1°C, respectându-se un raport de 50 ml electrolit/unitate de suprafaţă. Electroliţii s-au preparat din reactivi Merck şi apă bidistilată. În funcţie de obiectivul încercărilor s-a lucrat fie în mediu deaerat, fie aerat. Regimul de lucru adaptat este menţionat în prezentarea rezultatelor. Pentru deaerare s-a apelat la barbotarea de Ar purificat prin tranversarea unor coloane de strujitură de cupru (450 - 500°C) şi catalizator de paladiu (temperatura cameri). Deaerarea s-a aplicat 3-4 h 100 ml electrolit anterior măsurătorilor şi s-a continuat pe toată perioada desfăşurării acestora.

Tehnica de investigare adoptată a constat din polarizarea potenţiostatică în trepte de 50 sau 100mV la un minut, folosindu-se un echipament de lucru compus din bipotenţiostat tip BI-PAD, voltmetru electronic cu compensare tip Tacussel, înregistrator SEFRAM xy-t, cutie de rezistenţe şi celulă de polarizare cu trei electrozi.

În funcţie de profilul materialului metalic examinat s-a lucrat fie în celulă de polarizare clasică (pentru electrozii cilindrici masivi), fie în celulă specială(pentu electozii bandă sau filamant). Ambele tipuri de celule au fot unicompartimentate, prevăzute cu posibilităţi de termostatare şi deaerare. Dispoziţia electrozilor în celule a avut în vedere asigurarea unei distribuţii uniforme a curentului între electodul de lucru şi contraelectrodul de platină. Electrodul de referinţă de calomel saturat conectat la celulă prin intermediul capilarei Luggin.

Figura 1 prezintă tipul de celulă de polarizare folosit în studiul aliajelor amorfe.

Pregătirea suprafeţelor anterior expunerii a fost diferită. Astfel, benzile de aliaje amorfe au fost supuse numai degresării în benzen la fierbere şi apoi izolate (cu amestec piceină-parafină) pentru delimitarea ariei de contact cu electrolitul şi protejarea zonelor de traversare a peretului de sticlă al celulei (3) printre garniturile de cauciuc (2). Contactul electric s-a realizat prin scufundarea capătului benzii într-o mică cuvă cu mercur fixată pe sectorul exterior al discului inferior de metacrilat (neconsemnat în figura 1).

Electozii cilindrici cu filet exterior (cu suprafaţa medie de 5 cm^2) s-au şlefuit cu hârtie metalografică, iar după montarea în suportul de susţinere de tip Stern s-au degresat în benzen la fierbere, s-au decapat şi după clătire cu apă de canal, apă bidistilată şi uscare s-au montat în celulă. Drept decapanţi s-au folosit: pentru Ni-amestec HCl (d=1,19) - H_2O(raport 1/4); pentru Fe -HNO_3 5%; pentru Al-KOH 1%.

Preimersia electrozilor pentru stabilizarea potenţialelor de coroziune, anterior polarizării, a fost de 1h la electrozii masivi şi de 6-7 h la electrozii bandă în mediu deaerat.

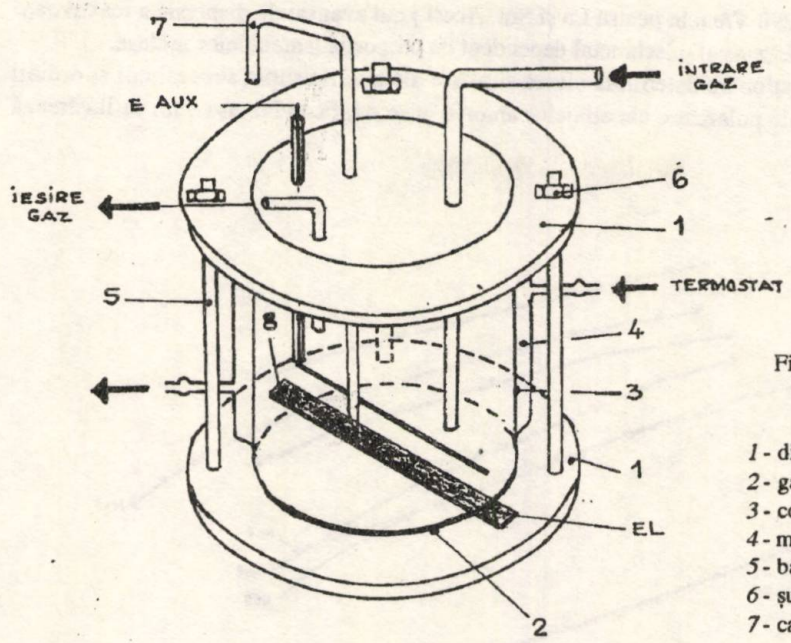


Fig.1. Celulă de polarizare pentru studiul aliajelor amorfe

1 - disc compact din polimetacrilat;
2 - garnituri de cauciuc;
3 - corp de sticlă;
4 - manta de sticlă pentru termostatare;
5 - bare de fixare cu filet terminal;
6 - șuruburi de strângere a discurilor;
7 - capilară Luggin

Curbele de polarizare s-au înscris cu începere de la potențialele staționare aplicându-se întâi polarizarea catodică și apoi cea anodică, după revenirea la starea staționară.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sunt eșalonate în funcție de condițiile de mediu adoptate. Datele raportate provin din cel puțin două măsurători pentru fiecare regim de testare. În expunere, potențialele sunt raportate fie la electrodul saturat de calomel, fie sunt convertite în scara electrodului normal de hidrogen.

Comportarea în H_2SO_4 0,1N deaerat

În starea staționară procesele anodice și catodice parțiale duc la instalarea unor potențiale de coroziune cu valori dependente de compoziția metalică. În figura 2 este redată dispoziția acestora pentru aliajele amorfe comparativ cu cele ale unora dintre componentele de aliere în stare cristalină.

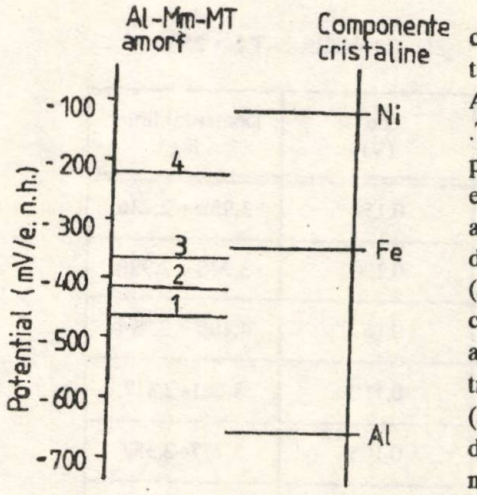


Fig.2 Dispoziție potențialelor de coroziune (V/e.n.h.) pentru aliajele amorfe și ale unor componente în starea cristalină în mediu deaerat de H_2SO_4 0,1N

Din graficul prezentat rezultă că în cadrul structurii cristaline electonegativitatea scade în ordinea: Al> Fe>Ni, în timp ce la aliajele amorfe succesiunea este: $AlMm_{4,4}Fe_{8,2}$>$AlMm_{8,6}(Fe,Ni)_{8,2}$>$AlMm_{9,3}(Fe,Ni)_{9,3}$>$AlMm_{9,2}Ni_{7,8}$ .Totodată, se remarcă că: aliajele amorfe, ce conțin Fe, au potențialele situate între Al și Fe; succesiunea potențialelor este dependentă de conținutul în Ni din aliaje. Creșterea acestuia de la 1,9 la 7,8% (aliajele No 2 la 4) determină o deplasare a E_{cor} cu 200 mV, cel mai semnificativ salt (aproximativ 140 mV) înregistrându-se pentru aliajul ce conține numai nichel (No 4), al cărui potențial tinde către cel al Ni cristalin; înnobilarea potențialelor de coroziune la trecerea de la aliajul No 1 la No 3 este relativ modestă (aproximativ 50 mV) deși conținutul în pământuri rare crește de la 4,4 la 8,6 la 9,3% at, ceea ce indică o influență nesemnificativă a adaosurilor de mischmetal asupra reactivității aliajelor.

Efectul redus al alierii cu Mm poate fi datorat unor acțiuni adverse ale lantanidelor încorporate. Astfel, literatura consemnează că, în ciuda similitudinilor în structurile electronice, pământurile rare manifestă diferențe mari în parametrii electrochimici. În mediu acid, deaerat, cu *p*H 3,15 sunt raportate [7] valori ale potențialelor staționare cuprinse între -0,529 și -0,592 V/e.n.h. pentru Ce,

Nd şi Pr şi de -0,149 respectiv -0,298 V/e.n.h. pentru La şi Sm. Acest grad avansat de dispersie a reactivităţii este de aşteptat să conducă la un răspuns al mischmetal dependent de proporţia lantanidelor incluse.

Dispoziţia potenţialelor staţionare determină efecte similare ale alierii asupra succesiunii şi ordinii de încadrare a curbelor catodice de polarizare ale aliajelor amorfe între Al, Fe şi Ni, aşa cum se ilustrează în figura 3.

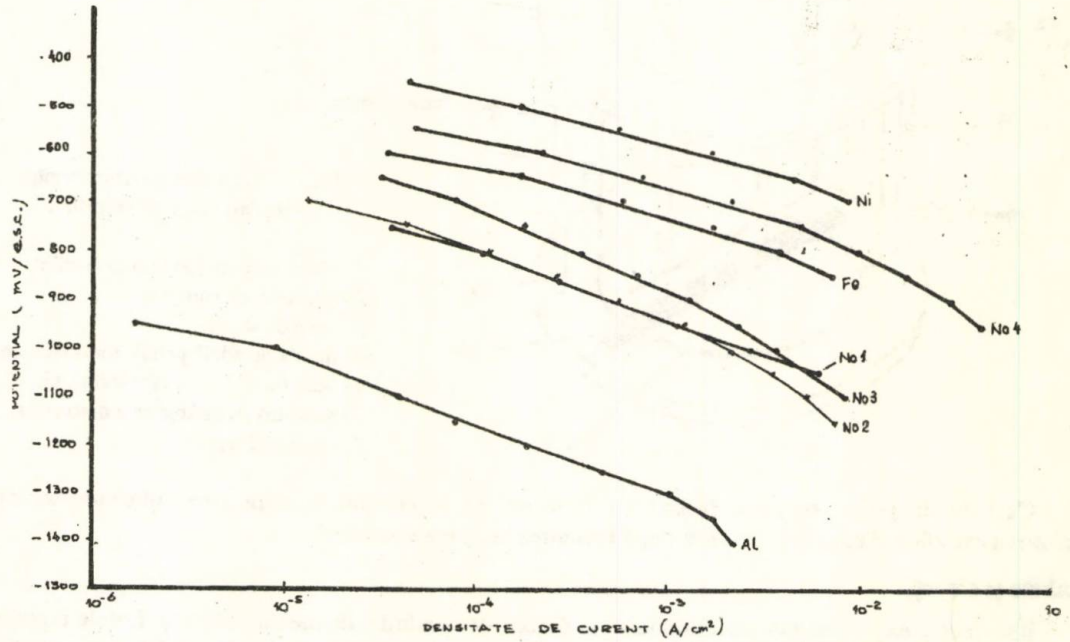


Fig.3. Curbe de polarizare catodică pentru aliajele amorfe AlMmMT şi Al, Fe, Ni cristaline.
Mediu: H_2SO_4 0,1N deaerat, 25°C; rata de polarizare - 50 mV la 1 min

După cum se observă ramurile catodice al curbelor de polarizare manifestă domenii evidente de linearitate Tafel. Acestea au stat la baza evaluării parametrilor electrochimici ai reacţiei de reducere a hidrogenului centralizaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII ELECTROCHIMICI STABILIŢI ÎN H_2SO_4 0,1N DEARAT LA 25°C

Aliaj amorf Metal cristalin	$-E_{cor}$ (V/e.n.h.)	$i_{0,H2}^{+}/H_2$ (A/cm^2)	βc (V)	Domeniul liniar - log i
No 1	0,459	$4,4 .10^{-8}$	0,150	3,958 + 2,236
No 2	0,410	$4,5.10^{-8}$	0,150	3,946 + 2,920
No 3	0,359	$2,8 .10^{-7}$	0,162	4,106 + 2,894
No 4	0,218	$4,2\text{-}10^{-7}$	0,110	3,661+2,317
Ni	0,110	$2,2.10^{-6}$	0,105	3,777+2,357
Fe	0,337	$1,4.10^{-7}$	0,115	3,774+2,428
Al	0,649	$1,5.10^{-10}$	0,150	5,060+2,982

Datele prezentate confirmă absenţa influenţei conţinutului de pământuri rare asupra reacţiei catodice parţiale (curbele pentru aliajele No 1 şi 2 practic se suprapun) şi deplasarea curbelor către cea a

nichelului odată cu mărirea concentrației acestuia în compoziția de aliere. Pantele catodice ridicate, de peste 100 mV, se încadrează între cele citate de literatura pentru lantanide [7] și Al, Fe, Ni[8-13]. Acestea sunt de regulă asociate cu prezența pe suprafața de filme oxidice.

În domeniul anodic de polarizare efectele alierii sunt sesizabile numai la potențiale anodice superioare. Astfel, așa cum se vede din figura 4, toate aliajele manifestă tendință de autopasivare. Pe intervalul E_{cor} - 1,4 V densitățile curentului anodic sunt de ordinul zecilor de microamperi pe unitatea de suprafață indicând existența unor filme protectoare cu conductivitate ionică redusă.

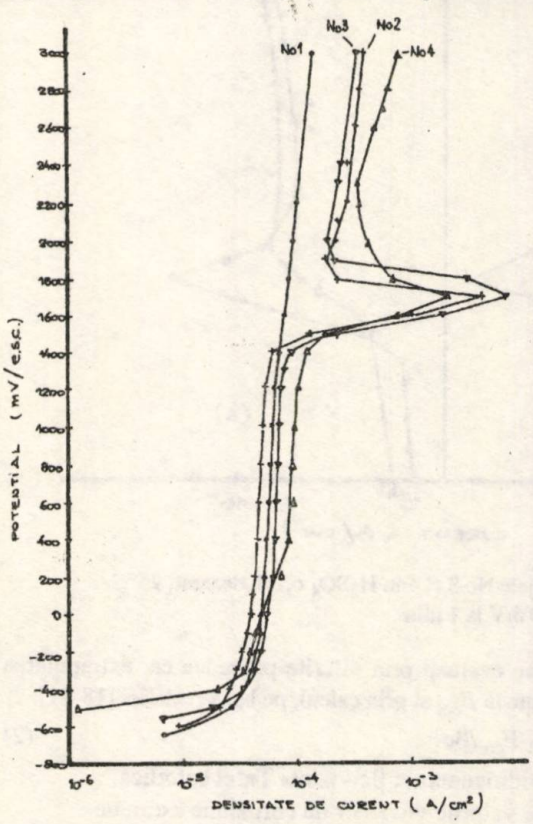


Fig.4. Curbe de polarizare anodică pentru aliajele amorfe Al-Mm-MT în H_2SO_4 0,1N deaerat, 25°C. Rata de polarizare : 100 mV la 1 min

La potențiale mai mari decât 1,4 V apar diferențe nete de răspuns între aliajele cu/fără nichel în compoziție. Pentru explicarea acestor diferențe s-au avut în vedere particularitățile de comportare ale componentelor cristaline rezultate din observații proprii (Al, Ni) sau oferite de literatură (Fe, Ln).

Curba anodică de polarizare a Al în H_2SO_4 0,1N este similară celei a aliajului Al Mm Fe (No 1) fiind deplasată spre valori mai mari de curent (în medie 100 $\mu A/cm^2$, ceea ce indică existența unui film poros de suprafață, quasiprotector. Asemeni altor metale valvă, Al nu prezintă procesul de dizolvare transpasivă [14].

Pământurile rare în electolit acid deareat (*p*H 3,15) au comportări foarte diferite[15] atât în ceea privește lărgimea domeniului de pasivitate, cât și în valorile densităților curenților pasivi (3 - 80 $\mu A/cm^2$). Astfel, în timp ce Sm și Ce rezistă polarizărilor până la 4 V/e.s.c., Nd, La și Pr au potențiale transpasive cuprinse între aproximativ 0,8-1,4V/e.s.c.

Metalele tranziționale sunt active în mediu de acid sulfuric. Atât Fe, cât și Ni se pasivează numai prin polarizare anodică, după depășirea unor curenți critici de coroziune de ordinul zecilor (Ni), sau sutelor (Fe) de miliamperi/cm^2. Ambele metale se dizolvă transpasiv la potențiale mai mari de 0,8V/e.s.c. În particular Ni manifestă tendință de pasivitate secundară ca urmare a reacției de conversie a filmului oxidic de suprafață, conform reacției:

$$NiO + H_2O = NiO_2 + 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

Acest proces determină apariția unei bucle de curent cu valoare maximă pentru un potențial aplicat de 1,6V/e.s.c.[16, 17]

În comportarea aliajelor amorfe se regăsesc caracteristicile aluminiului și ale unora dintre pământurile rare (în principal ale ceriului, aflat în proporția cea mai mare în michmetal) pe intervalul E_{cor}- 3 V la aliajul No 1 și E_{cor}- 1,4 V la aliajele No 2-4.

Deplasarea curbelor anodice ale aliajelor amorfe spre valori mai mici ale densităților de curent comparativ cu Al poate avea cauze structurale, dar poate rezulta și din alierea cu lantanide. Totuși, contribuția acestora din urmă la stabilizarea stării pasive este relativ redusă, diluarea conținutului lor în aliaje, la trecerea de la Al $Mm_{4,4}$MT la Al $Mm_{8,6\text{-}9,2}$ MT nefiind resimțită în curbele de polarizare. Absența transpasivității la aliajul Al $Mm_{4,4}$ Fe elimină responsabilitatea pământurilor rare și fierul pentru creșterea de curent între 1,4 -1,7V/e.s.c.

Bucla anodică comună aliajelor No 2 - 4 poate fi corelată însă cu prezența nichelului în compoziție și cu procesul de pasivitate specific acestuia. Acumularea de gaz pe suprafața benzilor indică faptul că pe lângă reacția de conversie menționată se desfășoară și reacția de descompunere a apei cu evolvare de oxigen.

Modificarea stării suprafeței după parcurgerea buclei anodice se reflectă atât în valorile mai ridicate ale valorilor densităților de curent înregistrate la polarizarea în continuare până la 3V, cât și în faptul că la polarizarea reversă (după îndepărtarea bulelor de gaz) curbele urmează un traiect diferit (figura 5 a și b), iar evolvarea de oxigen pe suprafață nu mai este observabilă.

Analiza curbelor de polarizare anodice și catodice relevă faptul că procesul de coroziune al aliajelor amorfe este controlat în principal de caracteristicile electrochimice ale aluminiului și de conținutul în nichel al acestora.

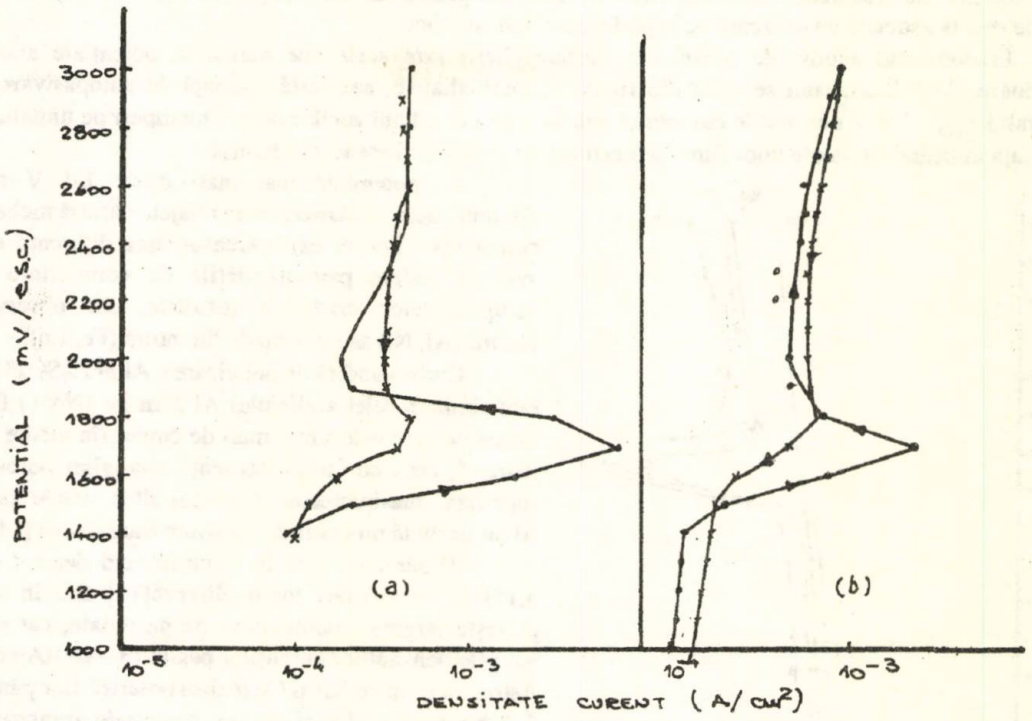


Fig.5. Curbe anodice ciclice de polarizare pentru aliajele No 3 și 4 în H_2SO_4 o,1N, deaerat, 25°C. Rata de polarizare 100 mV la 1 min

Tabelul 3 prezintă valorilor curenților de coroziune evaluați prin diferite procedee ca: extrapolarea zonelor Tafel catodice la E_{cor}, extrapolarea zonei de pasivitate la E_{cor} și prin calcul, pe baza realației [18-21]:

$$\log i_{cor} = \log i_0 - E_{cor}/\beta c \qquad (2)$$

unde: i_0 este valoarea densității curentului de schimb al hidrogenului ; βc - panta Tafel catodică.

Datele prezentate indică un acord satisfacător între valorile vitezelor de coroziune estimate.

Tabelul 3

DENSITĂTILE CURENȚILOR DE COROZIUNE (A/cm^2) PENTRU ALAJELE AMORFE ÎN MEDIU DE H_2SO_4 0,1N DEAERAT LA 25°C EVALUATE PRIN DIFERITE METODE

Aliaj amorf	i_{cor} (A/cm^2)		
	din calcul (ec. 2)	extrapolare la E_{cor} a curbei	
		catodice	anodice
No 1	$2,042 . 10^{-5}$	$2,3 .10^{-5}$	$4,3.10^{-5}$
No 2	$9,844.10^{-6}$	$1,1. 10^{-5}$	$3,7.10^{-5}$
No 3	$1,990.10^{-5}$	$1,95.10^{-5}$	$5,6.10^{-5}$
No 4	$4,027.10^{-5}$	$4,0\ 10^{-5}$	$6,4.10^{-5}$

Comportarea în H_2SO_4 aerat

În soluții stagnante de H_2SO_4 0,1N aerat, la 25°C, curbele de polarizare anodică urmează aceeași evoluție ca și în mediul deaerat, reconfirmând diferența dintre aliajul fără nichel și cele cu nichel. Curbele catodice prezintă însă abateri de la linearitatea Tafel datorate polarizării de concentrație induse de prezența oxigenului.

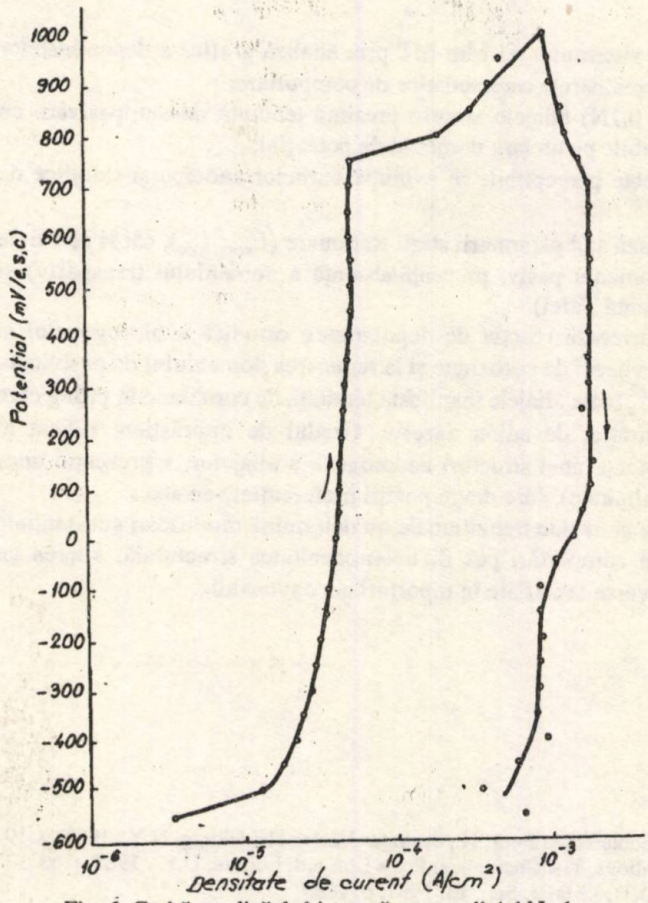


Fig. 6. Curbă anodică de histereză pentru aliajul No 1 în H_2SO_4 0,1 N + NaCl 0,001 N, aerat, 25°C. Rata de polarizare +50 mV la 1 min

Comportarea în mediu acid clorurat

Pentru aprecierea stabilității suprafețelor aliajelor amorfe s-a examinat susceptabilitatea la coroziune localizată în piting în soluție aerată de H_2SO_4 0,1N cu adaosuri de 0,001N și 0,01N NaCl.

Curbele anodice înregistrate relevă tendința la atac local al tuturor aliajelor evidențiată prin bucle de histereză și prin coroziune vizibilă cu ochiul liber.

Potențialele critice de piting manifestă un grad avansat de împrăștiere (tabelul 4) care nu poate fi explicat decât printr-o structură neomogenă, quasiamorfă a aliajelor, datorată unor centri activi ce devin poziții preferențiale de atac. Într-adevăr, analiza prin microscopie electronică cu baleiaj confirmă prezența unor germeni cristalini în structura aliajelor.

Figura 6 ilustrează evoluția curbei tur-retur pentru aliajul No 1. Inversarea direcției de polarizare s-a operat după atingerea unor densități de curent de aproximativ 1 mA/cm^2. Din examinarea acesteia se observă că închiderea curbei nu se produce nici după revenirea la potențialul staționar. Această evoluție atenționează asupra susceptibilității materialului la atac local chiar și în absența polarizării exterioare (în condiții staționare).

Tabelul 4

POTENȚIALE CRITICE DE PITING (V/e.s.c.) ÎN SOLUȚII AERATE DE H_2SO_4 0,1N + NaCl LA 25°C

Aliaj amorf	E_{cp}(V/e.s.c.) în H_2SO_4 0,1N + NaCl	
	+ 0,001N	+0,01 N
No 1	0,400; 0,750	0
No 2	0,450; 0,950	0,300
No 3	0,150; 1,000	0,250
No 4	0,100; 1,150	0,300

Specific aliajelor examinate este creșterea lentă a curentului după depășirea potențialului critic de piting. Acest răspuns se poate datora propagării pe orizontală a piturilor și nu în profunzimea metalului (având în vedere grosimea redusă a benzilor) ceea ce determină reducerea contribuției curentului local (pit - suprafață pasivă) la curentul total al suprafeței. Piturile se inițiază de regulă la muchiile benzilor, se propagă pe lățimea acestora și determină în final fracturarea materialului. În numeroase experimente nu s-au putut înscrie curbele reverse din cauza ruperii benzilor.

Lipsa de reproductibilitate a măsurătorilor determinată de neomogenitatea structurală nu a permis aprecierea efectelor asupra rezistenței la piting.

Concluzii

Examinarea electrochimică a aliajelor sistemului Al-Mm-MT prin analiza grafică a dependenţelor potenţiostatice potenţial-curent evidenţiază următoarele caractetistice de comportare:

- în mediu de acid reducător(H_2SO_4 0,1N) aliajele amorfe prezintă tendinţă de autopasivare cu formarea pe suprafaţă de filme protectoare stabile pe un larg domeniu de potenţial;

- alierea cu pământuri rare nu are efecte perceptibile în evoluţia curbelor anodice şi catodice de polarizare;

- alierea cu metale tranziţionale afectează atât parametrii stării staţionare (E_{cor}, i_{cor}), cât şi pe cei de polarizare anodică (curent pasiv, lărgime domeniu pasiv, prezenţă/absenţă a domeniului transpasiv) şi catodică (curent de schimb al hidrogenului, pantă Tafel).

Adaosurile de Ni în compoziţie favorizează reacţia de depolarizare catodică a hidrogenului şi descompunerea apei, contribuind la creşterea vitezei de coroziune şi la reducerea domeniului de pasivitate.

- în mediu acid aerat, conţinând ioni Cl^-, toate aliajele manifestă tendinţa de coroziune în piting care se accentuează pe măsura creşterii concentraţiei de anion agresiv. Gradul de împrăştiere ridicat al potenţialelor critice de piting sugerează existenţa unei structuri neomogene a aliajelor, a prezenţei unor centri activi pe suprafaţă (zone de microcristalinitate), care devin poziţii preferenţiale de atac;

- alierea aluminiului cu pământuri rare şi metale tranziţionale nu determină modificări substanţiale ale rezistenţei la coroziune. Cauzele acestei comportări pot fi: neomogenitatea structurală, alierea cu adaosuri metalice ineficiente având efecte adverse sau aflate în raporturi neconvenabile.

Bibliografie

1. BECK,H. şi colaboratorii, Glassy Metals I, Ed. Günterodt şi Beck, H., Springer-Verlag Heidelberg, N.Y., 1981, p. 19
2. JONES, H., Rapid solidification of metals and alloys, The Chameleon Press Limited, Londra, U.K., 1982, p.63
3. INOUE,A., KITAMURA, A. şi MATSUMOTO,T., J.Mater. Sci., **16**, 1981, p. 1895
4. INOUE,A., KITAMURA, A. şi MATSUMOTO,T., Sci. Rep. RITU, Ser.A, **35**, nr.1, 1990, p. 115
5. SHARAN, R şi R NARAYAN, R., Trans. Indian. Inst. Metals, **20**, nr.6, 1967, p.123
6. CĂLIN, M., PETRESCU, M., CIOLAC, S., şi JIANU,A., În curs de publicare
7. MORSE,S.L. şi GREENE,N.D., Electrochim. Acta., **12**, 1967,, p.179
8. WAGNER, A.H. şi MYERS, J.R., Corrosion, **26**, 1970, p.79
9. SATO, N şi OKAMOTO, G., J. Electochem. Soc., **111**, 1964, p.897
10. VIJH, A., J. Phys. Chem., **72**, nr.4, 1968, p. 1148
11. GREENE, N.D., 1st International Congress of Metallic Corrosion, 10-15 Apr. 1961, Londra, Butterworths, p. 113
12. KELLY, E.J., J. Electochem. Soc, **112**, 1965, p. 124
13. SHREIR, L.L., Corrosion, Ed. Newnes-Butterworths, Londra, 1976, p. 21, 35
14. YOUNG, L., Anodic oxide films, Academic Press, Londra, 1961, p. 193
15. GREENE, N.D. şi LEE,L., Rare earth research II. Procedings to the 3rd Conference of Rare Earth Research, Apr; 21-24, 1963, ED; Vorres Gordon, K.S. and Breach, N.Y., Londra, p. 531
16. AMMAR, J.A. şi DARWISCH S., Electochim. Acta, **11**, 1966, p.1541
17. VETTER, K.J. şi ARNOLD, K., Z. Elektrochem, **64**, 1960, p.244
18. STERN, M., J.Electrochem. Soc., **102**, 1955, p. 663
19. STERN, M. şi ROTH, R.M., J.Electrochem. Soc. **104**, 1957, p.390
20. STERN, M., J.Electrochem.Soc., **102**, 1955, p.600
21. STERN, M. şi GEARY, A.L., J.Electrochem. Soc., **104**, 1957, p.56

Intrat în redacţie : 6 IV 1994

CONSTANTIN C. TACĂ

Influenţa distanţei dintre lagăre şi a rigidităţii lagărelor asupra funcţionării dispozitivelor de amestecare

C.Z.:531.8:66.063.8

The paper presents some relations for calculating the optimum distance between bearings, considering their elasticity as well as the gap.
The influence of the bearings elasticity and gap upon the total deformation of the mixer shaft, as compared to the theoretical shaft elastic deformation, is rendered evident.

Funcţionarea corespunzătoare a unui dispozitiv de amestecare depinde în mare măsură de construcţia corectă a lagărelor arborelui amestecătorului.

Distanţa dintre lagăre, L, la arborii în consolă (fig. 1) trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura o săgeată mică la capătul liber al acestora; în acelaşi timp însă, această distanţă este necesar să aibă o valoare cât mai mică, pentru a nu mări înălţimea utilajului [1].

O metodă destinată asigurării creşterii calităţii şi siguranţei în funcţionare a aparatelor cu dispozitive de amestecare constă în determinarea distanţei dintre lagăre pe baza calculului de optimizare, având în vedere o deplasare minimă a capătului arborelui în consolă.

Este evident că deformaţia arborelui sub acţiunea sarcinilor exterioare este dependentă, în primul rând, de rigiditatea arborelui, dar nu trebuie pierdută din vedere, în acest context, şi influenţa rigidităţii lagărelor. Astfel, elasticitatea lagărelor, precum şi jocul din lagăre, pot avea o influenţă însemnată asupra optimizării distanţei dintre lagăre, mai ales pentru rulmenţii cu bile pe un rând.

Consideraţii teoretice

Deoarece etanşarea constituie unul din elementele critice ale unui dispozitiv de amestecare datorită procesului de uzare la care este supus în timpul funcţionării, precum şi datorită condiţiilor constructive şi funcţionale pretenţioase, care trebuie respectate, deseori interesând mai puţin săgeata arborelui la capătul său liber, având importanţă săgeata în planul dispozitivului de etanşare.

Aşa după cum arată Melzer [2], săgeata totală în planul dispozitivul de etanşare (la distanta l_E faţă de lagărul inferior) este (fig. 2):

$$f_{tot} = f_a + f_e + f_j \tag{1}$$

Pentru optimizare s-a determinat valoarea raportului dintre lungimea în consolă a arborelui şi distanţa dintre lagăre:

$$\lambda_{opt} = a/L \tag{2}$$

raport pentru care săgeata totală a arborelui în planul dispozitivului de etanşare are valoare minimă.

Săgeata datorită deformaţiei elastice a arborelui, în planul dispozitivului de etanşare, se calculează cu relaţia:

$$f_a = \frac{32 \cdot F_R}{3 \cdot \pi \cdot E \cdot d(1-\varepsilon^4)} \left(\frac{a}{d}\right)^3 \left(2\frac{\theta}{\lambda} + 3\theta^2 - \theta^3\right); \tag{3}$$

dacă nu se ţine cont de jocul din lagăr, săgeata datorită elasticităţii lagărului este [3]:

$$f_e = k \cdot d^{1-2n} \cdot F_r^n, \tag{4}$$

unde factorul de proporţionalitate k se poate alege din tabelul 1.

Ing. CONSTANTIN C. TACĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Inginerie Mecanică

Tabelul 1

VALORI ALE FACTORULUI k PENTRU DIFERITE TIPURI DE RULMENȚI [3]

Seria	60	62	63	64
$k\left[\frac{mm^{4/3}}{daN^{2/3}}\right]$	0,00188	0,00200	0,00204	0,00203
Seria	NU 2	NU 3	NU 4	NU 10
$k\left[\frac{mm^{1,8}}{daN^{0,9}}\right]$	0,00080	0,00075	0,00064	0,00084

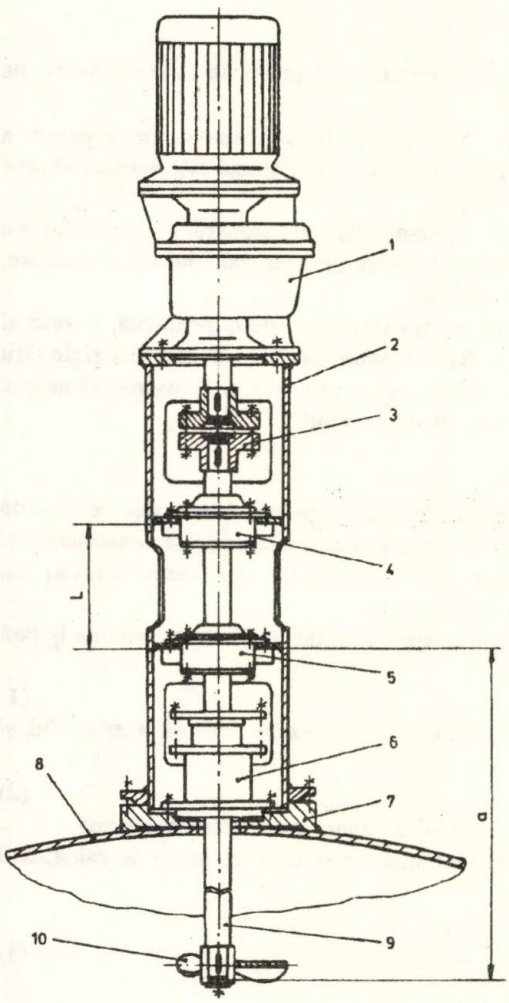


Fig. 1. Elementele componente ale unui dispozitiv de amestecare [1]: *1*-motoreducător; *2*-suport; *3*-cuplaj elastic cu bolțuri; *4*-lagăr superior; *5*-lagăr inferior; *6*-dispozitiv de etanșare; *7*-bosaj; *8*-capacul recipientului; *9*-arbore; *10*-amestecător

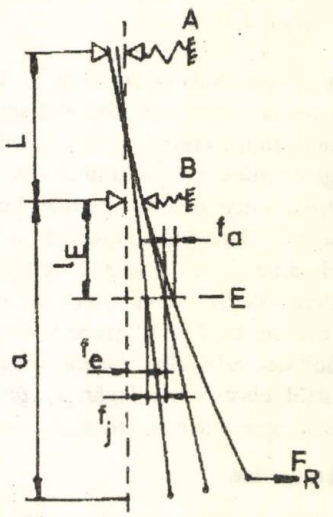


Fig. 2. Deformațiile arborelui amestecătorului [2]

Săgeata datorită elasticității lagărului este influențată de mărimea jocului din lagăr [4]; astfel, în cazul existenței jocului sunt solicitate mai puține bile (role), care sunt apăsate mai tare pe calea de rulare și, în același timp, sunt comprimate mai puternic unele lângă altele. Din acest motiv nu se poate aplica principiul suprapunerii efectelor, așa după cum sugerează relația (1), ci trebuie avut în vedere efectul lor combinat (2):

$$f_{e+j} = (1+2\theta\lambda) \cdot 0{,}6\, j + kd^{1-2n} \cdot F^n_R [\theta\lambda^{n+1} + (1+\lambda)^n (1-\theta\lambda)] \qquad (5)$$

Înlocuind relațiile (3) și (5) în relația (1), pentru n=2/3 (rulmenți cu bile) și pentru $df_{tot}/d\lambda = 0$, se obține:

$$f(\theta\lambda) + H_1.\lambda^2 = H_2 \tag{6}$$

unde factorii H_1 și H_2 sunt adimensionali:

$$H_1 = \frac{1,2 \cdot j \cdot d^{1/3}}{k \cdot F_R^{2/3}}; \qquad H_2 = \frac{6,8 \cdot F_R^{1/3}}{E \cdot k\,(1-\varepsilon^4)\, d^{2/3}} \left(\frac{a}{d}\right)^3 \tag{7}$$

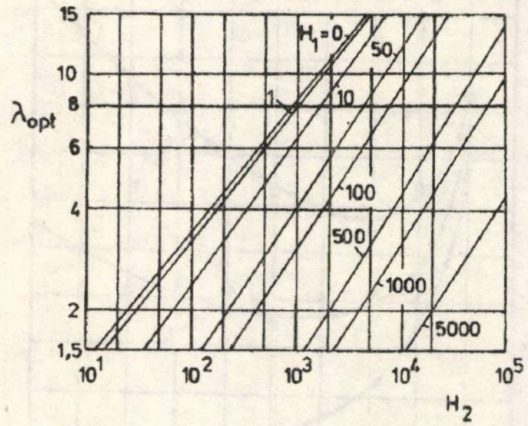


Fig. 3. Determinarea distanței optime dintre lagăre pentru lagărele cu rulmenți cu bile [2]

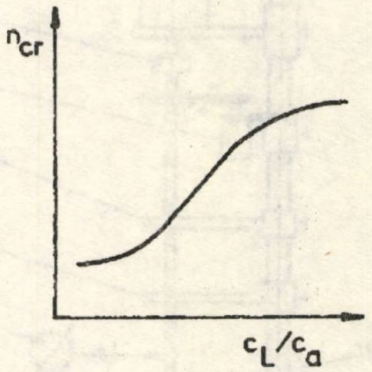


Fig. 4. Dependența turației critice a arborelui de rigiditate a lagărelor [5]

Cu ajutorul factorilor H_1 și H_2 se poate deduce din figura 3 raportul optim de poziționare pe lagăre λ_{opt}, pentru rulmenții cu bile; pentru cazul lagărelor cu role se poate întocmi, în mod analog o diagramă pentru determinarea raportului optim de poziționare.

Trebuie remarcat că elasticitatea lagărelor se reflectă, de asemenea, și în comportarea la vibrații a dispozitivului de amestecare; astfel, cu cât lagărele sunt mai rigide, cu atât turația critică este mai ridicată (fig. 4), datorită micșorării săgeții arborelui [5]. Rigiditatea lagărului $c_L = F_r/\delta_r$, unde F_r este reacțiunea radială din lagăr, iar

$$\delta_r = \frac{5,85\,(10 \cdot F_r)^{2/3}}{(i \cdot z)^{2/3} \cdot d_b^{1/3}} \tag{8}$$

Pentru diferite tipuri de rulmenți, deformația elastică δ_r se poate calcula pe baza relațiilor din tabelul 2 [6].

Tabelul 2

DEFORMAȚIA ELASTICĂ RADIALĂ A RULMENȚILOR [6]

Tipul rulmentului	Deformarea elastică
Rulmenți cu bile	$\delta_r = 0,002\sqrt[3]{\frac{Q^2}{d_b}}$
Rulmenți radial-axiali cu bile	$\delta_r = \frac{0,002}{\cos\alpha} \cdot \sqrt[3]{\frac{Q^2}{d_b}}$
Rulmenți cu role, cu contact linear pe ambele căi de rulare	$\delta_r = \frac{0,0006}{\cos\alpha} \cdot \frac{Q^{0,9}}{l_c^{0,8}}$

Descrierea instalaţiei experimentale şi a modului de lucru

Instalaţia experimentală prezentată în figura 5 oferă posibilitatea modificării distanţei dintre lagăre, precum şi schimbării tipurilor de rulmenţi ai lagărelor.

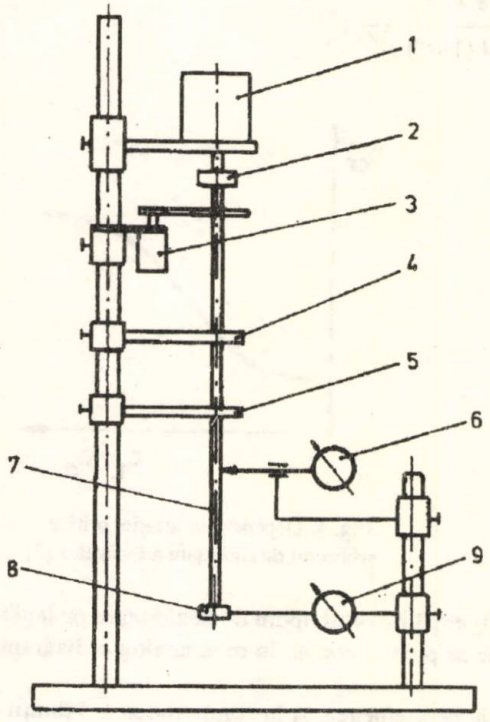


Fig. 5. Instalaţia experimentală:
1-motor electric; *2*-cuplaj elastic; *3*-tahogenerator; *4*-lagăr superior; *5*-lagăr inferior; *6*-comparator; *7*-arbore; *8*-rulment; *9*-dinamometru

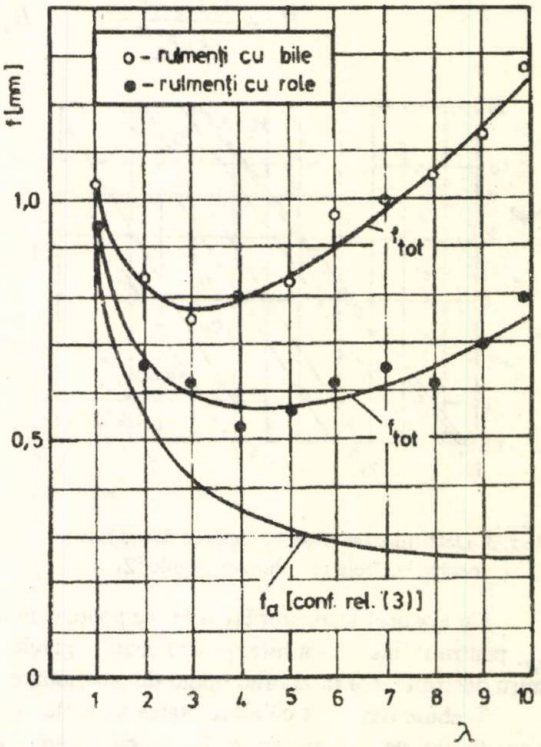


Fig. 6. Influenţa elasticităţii lagărelor şi a jocului din lagăre asupra deformaţiei arborelui amestecătorului

Pentru ca rezultatele să fie cât mai apropiate de realitate, determinările s-au făcut în regim dinamic, arborele fiind antrenat în mişcarea de rotaţie de un motor electric de curent continuu a cărui turaţie a variat cu ajutorul unei instalaţii electronice, în domeniul 0÷500 rot/min. Turaţia s-a măsurat cu un tahogenerator, menţinându-se constantă în toate cazurile examinate la valoarea de 100 rot/min.

Forţa radială F_R, care solicită capătul liber al arborelui, a fost simulată printr-un dinamometru cu arc elicoidal şi a fost aplicată prin intermediul unui rulment şi a unui reazem sferic, pentru a evita introducerea unui moment încovoietor suplimentar.

Deformaţia arborelui în dreptul dispozitivului de etanşare (E) s-a măsurat cu un comparator cu scala etalonată în micrometri, cu domeniul de măsurare cuprins între 0 şi 10 mm.

Păstrându-se constantă poziţia lagărului inferior, prin deplasarea lagărului superior s-au putut realiza rapoarte $\lambda = a/L$ cuprinse între 1 şi 10, iar pentru fiecare poziţie a lagărelor s-a măsurat deformaţia arborelui în dreptul dispozitivului de etanşare.

În cursul determinărilor s-au folosit rulmenţi radiali cu bile şi cu role, căutându-se să se pună în evidenţă influenţă rigidităţii lagărelor asupra deformaţiei dispozitivului de acţionare.

Diametrul arborelui d=10 mm, lungimea în consolă a arborelui a = 300 mm, distanţa de la lagărul inferior până la dispozitivul de etanşare l_E = 50 mm şi forţa radială F_R = 50 N.

Rezultate şi discuţii

Influenţa elasticităţii lagărelor şi a jocului din lagăre asupra săgeţii totale se poate deduce din analiza figurii 6, în care este prezentată comparativ comportarea a doi arbori identici, care sunt amplasaţi pe lagăre diferite - cu role şi cu bile; pentru ambele tipuri de rulmenţi j=0,05 mm.

După cum se poate constata, diferenţa dintre poziţionarea pe lagăre cu role şi lagăre cu bile este considerabilă; folosirea rulmenţilor cu role este preferabilă deoarece pentru valori mici ale distanţei dintre lagăre, deformaţia totală a arborelui este mai mică.

Influenţa jocului şi a elasticităţii lagărelor se traduce prin reducerea raportului optim de poziţionare pe lagăre, săgeata totală marcând o creştere accentuată faţă de săgeata teoretică (f_a) datorită deformaţiei elastice a arborelui.

La stabilirea raportului de poziţionare este mult mai puţin periculoasă o abatere a valorii optime spre o valoare mai mică, având în vedere o creştere a jocului lagărelor datorită uzării, decât o abatere spre o valoare mai mare.

Concluzii

Cunoaşterea influenţei elasticităţii lagărelor, a jocului din lagăre şi a distanţei dintre lagăre asupra funcţionării unui dispozitiv de amestecare se poate concretiza prin luarea unor decizii corecte în ceea ce priveşte soluţiile constructive şi funcţionale adoptate. Astfel, se poate determina cu un plus de precizie pulsaţia proprie reală a dispozitivului de amestecare sau se pot lua măsuri pentru limitarea săgeţii arborelui la capătul său liber şi în planul dispozitivului de etanşare. Având în vedere necesitatea limitării săgeţii arborelui în dispozitivul de etanşare, precum şi asigurarea unei înălţimi rezonabile a utilajului, se poate prevedea distanţa cea mai potrivită dintre lagărele dispozitivului de acţionare.

Notaţii

a - lungimea în consolă a arborelui;
c_a - rigiditatea arborelui;
c_L - rigiditatea lagărului;
d - diametrul arborelui;
d_b - diametrul bilei rulmentului;
E - modulul de elasticitate;
F_R - forţa radială care acţionează la capătul liber al arborelui;
F_r - reacţiunea radială din lagăr;
f_a, f_e, f_j - săgeţile în planul dispozitivului de etanşare datorită deformaţiei elastice a arborelui, deformaţiei elastice a lagărului şi jocului radial din lagăre;
i - numărul de rânduri de bile ale rulmentului;
j - jocul radial din lagăr;
L - distanţa dintre lagăre;
l_c - lungimea de contact dintre corpurile de rulare şi inele;
l_E - distanţa de la lagărul inferior până la dispozitivul de etanşare;
n=2/3 pentru rulmenţi cu bile şi n=9/10 pentru rulmenţi cu role;
n_{cr} - turaţia critică;
$Q = 5.F_r/(i.z.\cos\alpha)$ - sarcina pe corpul de rulare;
z - numărul de bile pe un rând;
α - unghiul de contact al rulmentului;
δ_r - deformaţia elastică radială a rulmentului;
ε - raportul dintre diametrul interior şi cel exterior, în cazul arborilor tubulari;
$\theta = 1_E/a$.

Bibliografie

1. JINESCU, V.V., TACĂ, C.C. şi PĂUNESCU, M., Elemente constructive pentru dispozitive de amestecare, Ed. U.P.B., 1993
2. MELZER, B., Chemie-Ing. Technik, **43**, nr. 1-2, 1971, p. 33
3. MELZER, E., Dissertation, TU München, 1970
4. WICHE, E., Konstruction, **19**, 184/92, 1967
5. ADLHOCH, H.J., Dissertation, Darmstadt, 1977
6. *** Manualul inginerului mecanic, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1976

Intrat în redacţie: 2 V 1995

SISTEME MODERNE DE INFORMARE

În condiţiile în care în România se acordă o atenţie deosebită creării infrastructurilor necesare integrării în Uniunea Europeană şi participării active a tuturor sectoarelor economice la circuitul mondial al cunoaşterii, rolul sistemelor de informare va creşte.

Alături de informatică şi comunicaţii, activitatea de informare şi documentare, respectiv producţia, calitatea precum şi utilizarea informaţiei, constituie una din premizele pentru crearea societăţii informaţiei globale.

Chimia şi industria chimică sunt pietre de temelie pentru economiile industriale moderne. Ambele sunt bogate în informaţii dar, în acelaşi timp, şi foarte dependente de acestea. Dezvoltarea cercetării în chimie şi a industriei chimice depinde de modul în care aceste sectoare vor utiliza informaţia specializată.

Iniţierea unei serii de articole axate pe noile tehnologii de informare, sistemele moderne de informare, serviciile oferite şi managementul resurselor de informare sperăm că vor contribui la înţelegerea aspectelor privind controlul fluxului de informaţii - element cheie în procesul luării deciziilor şi al rolului pe care îl joacă informaţia ca resursă pentru îmbunătăţirea productivităţii şi competitivităţii unei organizaţii.

In Romania, where an even greater attention is paid to create the infrastructures for the integration in the European Union, as well as for the active participation of all the economic sectors in the worldwide communication process, the importance of the information systems will grow considerably.

Besides informatics and communications, the information systems, i.e. the production, the quality of the data as well as the information utilization, are one of the premises required in establishing a global information society.

Chemistry and the chemical industry are a cornerstone of modern industrial economies. Both of them are very information-rich, but also highly information-dependent. The development of chemistry R&D and the chemical industry depends on the degree these sectors will use the specialized information in.

We hope that the initiation of a series of articles, on the new information technologies, the modern information systems, the services offered, as well as the information resources management, will contribute to a better understanding of the aspects regarding the control of information flow, one of the key elements in the decision-making process and also the strategic role of the information, as a resource in raising the productivity and competitiveness in any organization.

COLEGIUL DE REDACŢIE

RODICA MANDEAL

Conceptul "tehnologiile informaţiei"

C.Z.: 007:54:66

The last 10 years are considered as the information at boom decade. The strategical importance of information in the individual world led to deep mutations in the information processing technologies. The success of the information superhighways, prefiguring the "global information society" depends on the capacity to recognize their components: i.e. information, informatics, as well as communications, and also to acknowledge the part played by the information offer, that is the "content industry". The European Union is the main promoter of some programs meant at stimulating the development of this industry.

Schimbările structurale ale sistemului socio-economic sub impactul informaţiei

Creşterea cantitativă şi calitativă a rolului informaţiei în funcţionarea sistemului socio-economic este de aşa natură, încât mijloacele de prelucrare a acesteia nu mai pot fi asimilate cu un nou mijloc de producţie, care măreşte dinamica economiei existente.

Din contră, totul indică faptul că puterea, în creştere, a informaţiei generează transformarea structurală a sistemului socio-economic. Ansamblul activităţilor economice se reorganizează în jurul inteligenţei şi al materiei cenuşii - informaţia fiind "particula elementară" a acesteia - în detrimentul profesiunilor şi al aptitudinilor tradiţionale, care au constituit baza construcţiei sistemului industrial.

Această realitate nu se concentrează numai asupra sectoarelor de vârf. Ea afectează totalitatea activităţilor şi se traduce în trei rupturi esenţiale:

- Deplasarea sursei bogăţiei dinspre activitatea productivă spre activitatea de concepţie: inovaţia devine sursa principală de câştig, curba de viaţă a produselor având tendinţa de a se contracta.
- Rolul în creştere al funcţiilor comerciale - comunicarea şi distribuţia - fără de care azi un produs nu are nici o existenţă economică. Aceasta are ca urmare înlocuirea tandemului clasic producător-consumator cu un nou raport interactiv între conceptor şi utilizator.
- Inversarea ierarhiei activelor şi anume subordonarea capitalului material (utilaje, localuri şi alte mijloace de producţie) activelor imateriale (cunoaştere, capacitate de prelucrare a informaţiei, cultură etc.).

Sursa de beneficii a unui producător nu mai constă în utilajele pe care le deţine, ci în capacitatea de a ajunge la informaţie, de a rezolva problemele şi de a crea soluţii şi în arta de a asambla de o manieră coerentă şi creatoare aceste elemente.

Pe plan mondial, cele mai mari tendinţe menţionate mai sus vor provoca următoarele mutaţii:

- Transformarea completă a "filierei" cunoaşterii: materia cenuşie devine carburantul esenţial al producţiei bogăţiei, economia generând un curent de aer care "aspiră" informaţiile.

Descoperirile şi inovaţia nu mai sunt "împinse" în economie de către centrele de cercetare. Unităţile productive sau pieţele sunt cele care "aspiră" cunoştinţele şi informaţiile, ceea ce modifică total condiţiile de generare (cercetarea în ansamblul său), informare (documentare), transmitere (învăţământ, formare profesională, suporturile şi mediile), precum şi utilizarea acestora.

Ing. RODICA MANDEAL, CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti

- Legăturile sociale se deplasează progresiv de la structurile cu determinanţi ierarhici la dinamica reţelelor. O economie care se bazează pe inovare dă naştere în mod imperativ la schimburi de idei şi informaţii în fluxuri dense, deversificate şi cu circuite scurte care sunt permise (funcţionează) numai în structuri reticulare.

- Munca manuală nu mai este centrul activităţii umane. Ea a fost structurată în jurul actului de producţie în perioada economiei industriale, cu limitări de timp, ritm colectiv şi funcţii strict delimitate. Apariţia unei economii a creaţiei face inoperante formele tradiţionale de activitate. Astăzi munca în structuri rigide este un obstacol în dinamica economică.

Tehnologia informaţiei şi principalele probleme legate de interoperabilitatea "autostrăzilor informaţiei"

Termenul "tehnologia informaţiei" este adesea utilizat ca sinonim cu "noile tehnologii". În fapt, prin el se înţelege ansamblul tehnologiilor şi aplicaţiilor automatizate care vizează procesul de prelucrare a informaţiei.

Elementele tehnologiei informaţiei (calculatoarele, liniile de comunicaţie, informaţia) concură la definirea unui sistem integrat de echipamente, programe şi protocoale pentru generarea şi transferul informaţiei.

Cele trei faze de inovare tehnologică, care s-au succedat, datorate dezvoltării calculatoarelor, informaţiei şi telecomunicaţiilor, au fost definite în 1988 drept cele mai caracteristice "revoluţii" ale epocii noastre.

Prima, datorată expansiunii pieţei şi scăderii preţului echipamentelor, a determinat automatizarea fondurilor documentare, respectiv a funcţiilor de achiziţie, catalogare, circulaţie, referare şi împrumut.

A doua, legată de dezvoltarea mediilor, a condus la creşterea interesului pentru full-text în dauna semnalării bibliografice.

A treia a facilitat utilizarea resurselor externe la costuri relativ joase şi cu viteză ridicată: succesul reţelei INTERNET este numai un exemplu macroscopic.

Evoluţia tehnologiilor informaţiei şi a comunicaţiilor a făcut posibilă apariţia "magistralelor informaţiei", care prefigurează realizarea, la orizontul anilor 2010, a unei societăţi a "informaţiei pentru toţi".

Această "sfidare" majoră va determina crearea unor noi servicii multimedia şi punerea la punct a unor infrastructuri şi echipamente corespunzătoare, de la culegerea şi prelucrarea informaţiei, până la utilizatorul final (întreprinderi, administraţie, persoane fizice).

În acest context complex şi evolutiv, o condiţie sine qua non a reuşitei proiectelor de "infomagistrale" (cum mai sunt numite magistralele informaţiei) rezidă în capacitatea tuturor elementelor care intervin în fazele succesive ale prelucrării informaţiei, de a comunica şi funcţiona interactiv, pe plan mondial, într-o manieră corectă şi în condiţii care să faciliteze accesul la informaţie şi utilizarea ergonomică a acesteia.

Din acest motiv este indispensabilă asigurarea, de la un capăt la celălalt al lanţului informaţiei, a interfuncţionalităţii tuturor elementelor implicate. Acest lucru se numeşte interoperabilitate, noţiune definită de norma internaţională ISO/CEI 2382-1 ca "posibilitatea de comunicare, executare de programe sau transfer de date între unităţi funcţionale diferite, în aşa fel încât utilizatorul nu trebuie să cunoască, sau doar în mică măsură, caracteristicile fiecărei unităţi".

Acest obiectiv pare a fi deja atins prin INTERNET, care, în această ipoteză, ar trebui să constituie osatura viitoarelor proiecte de infomagistrale. Această reţea, care a fost deschisă recent marelui public, după ce a fost creată acum mai bine de 30 de ani pentru aplicaţii militare şi universitare şi care dispune de propriul său protocol de comunicare (adică de reguli de schimb al informaţiei), a făcut dovada capacităţii sale de a se deschide unui număr de peste 20 de milioane de utilizatori din lumea întreagă.

Pe de altă parte, în afara faptului că serviciile sale de sunet şi imagini pot fi îmbunătăţite, INTERNET nu este nici fiabilă şi nici securizată şi nu favorizează difuzarea serviciilor comerciale datorită gestiunii sale atipice, inspirată din universul cercetării (la care sistemele de tarifare ale serviciilor comerciale nu pot fi adaptate).

În ciuda facilităţilor pe care o astfel de reţea le poate oferi în prezent, se impune un vast efort de dezvoltare şi experimentare a noi proiecte, pentru a găsi soluţiile care vor permite atingerea obiectivelor fixate infomagistralelor şi, în mod particular, pentru rezolvarea următoarelor probleme care se pun din punctul de vedere al interoperabilităţii.

a. Dimensiunea mondială a proiectelor infomagistralelor face mai delicată problematica relaţiilor intersisteme, confruntând practici naţionale diferite în prelucrarea informaţiei şi cunoaşterea, de nivele inegale, a tehnologiilor care trebuie aplicate.

b. Până acum, interoperabilitatea la nivel internaţional a fost asigurată cu succes pentru câteva produse bine cunoscute (telefonul, faxul, video etc.), aceste reuşite fiind, în orice caz, meritul unui număr mic de categorii profesionale. În contextul infomagistralelor, ale căror proiecte se află la încrucişarea unor

multiple industrii (producţia de informaţie, audiovizualul, telecomunicaţii, informatica şi aplicaţiile acesteia, schimburile electronice de date şi alte servicii), trebuie luat în considerare un parc diversificat de echipamente şi domenii tehnologice diferite.

Se pot cita câteva exemple:

- pentru informatică: sistemele UNIX, calculatoarele personale (de tip PC) sau cele de talie sau de complexitate mai mare (main frame);
- pentru audiovizual: televizoare, video, cititoare de CD;
- pentru telecomunicaţii: telefonul, videotelefonul, reţele cablate sau de tip hertzian sau satelit.

Nevoia de a realiza schimburi între aceste echipamente a condus deja la pregătirea unor instrumente generice de acces la informaţie, bazate pe protocoalele de comunicare în reţea, care fac apel la programe speciale pentru asigurarea interfuncţionalităţii.

În ceea ce priveşte datele, care fac obiectul schimbărilor şi care pot fi diferite din punctul de vedere al conţinutului, prelucrării şi prezentării, acestea vor juca un rol esenţial atât în calitatea serviciilor puse la dispoziţia utilizatorilor, cât şi în capacitatea utilizatorilor de a accede la ele, plecând de la propriile echipamente, via servere şi dispozitivele de gestiune a tranzacţiilor şi de respectare a drepturilor de autor. În alte cuvinte, constituirea ofertei informaţiilor va fi determinantă.

c. Apariţia, în procesul de internaţionalizare a infomagistralelor, a unor parteneri dificil de identificat în totalitate şi care nu sunt obişnuiţi să lucreze împreună. Este vorba de creatorii de produse şi servicii de informare, de furnizorii de programe, dealerii acestor produse şi servicii, operatorii de reţele, furnizorii de echipamente.

În aceste condiţii, este indispensabil să existe locuri sau mijloace de schimb care să permită acestor parteneri să se întâlnească şi să-şi confrunte poziţiile şi cunoştinţele tehnologice şi să elaboreze şi să pună la dispoziţia tuturor documente de referinţă.

Capacitatea tuturor partenerilor care apar în amontele producţiei informaţiei de a colabora şi a stabili dezvoltările strategice şi tehnologice într-un spirit de consens precum şi aptitudinea lor de a evalua şi ţine cont de nevoile utilizatorilor potenţiali vor fi determinante pentru atingerea obiectivului de interoperabilitate, care rămâne una dintre cheile reuşitei proiectelor infomagistralelor.

Uniunea Europeană şi proiectele pentru o societate a informaţiei globale

Programe orientate spre tehnologia informaţiei

Comisia Europeană şi-a asumat, de la început, rolul de promotor al intrării Europei în era informaţiei, prin programe care au susţinut activ activităţile de cercetare-dezvoltare legate de multimedia (programele ESPRIT, RACE, AIM, DRIVE şi DELTA).

În programul ACTS (Advanced Communications Technologies and Services), 1994-1998, care vizează infrastructura de telecomunicaţii, este inclus domeniul serviciilor multimedia interactive.

Programul IT (Information Technologies), 1994-1998, finanţează activităţi de cercetare-dezvoltare în sistemele multimedia, concentrându-se pe tehnologiile şi instrumentele multimedia.

Programul TA (Telematics Applications), 1994-1998, include secţiunea Ingineria informaţiei, al cărei obiectiv este un acces mai uşor şi mai selectiv şi o capacitate de utilizare mai bună a informaţiei electronice în toate fazele acesteia. Programul poate fi considerat ca o cercetare aplicativă care va susţine apariţia infomagistralelor şi va permite utilizatorilor neprofesionişti să acceseze facilităţi care până acum erau disponibile aproape în exclusivitate cercetătorilor şi marilor companii.

În cadrul acestui program au fost selectate şi sunt în desfăşurare 22 de proiecte care se referă la servicii de informare şi documentare, jurnale electronice, cataloage multimedia, editare în domeniul ştiinţific şi tehnic.

Programe orientate spre piaţa informaţiei

Piaţa produselor de informare computerizate este în prezent bine definită. Tehnici ca digitizarea şi compresia digitală, combinate cu utilizarea crescândă a reţelelor de fibre optice şi rapida scădere a preţului la componentele cu capacitate mare de stocare oferă unei pieţe mari şi sofisticate o gamă largă de produse multimedia.

Vânzările pentru kit-uri de upgrade a PC-urilor convenţionale sau piaţa de discuri compacte (CD-ROM sau formate audio, video, interactive) sunt în continuă expansiune. Producţia de cititoare de CD-ROM, estimată la un total de 9,6 milioane unităţi în 1994, se aşteaptă să atingă, în 1995, 12,8 milioane unităţi. De asemenea, piaţa europeană a informării on-line este prevăzută să atingă, în anul 2000, o valoare de circa 7 milioane $.

Programul IMPACT (Information Market Policy Action), care s-a încheiat în anul 1995, s-a adresat dezvoltărilor în piaţa europeană a informaţiei. Iniţiativele privind informaţia strategică, ce au fost

conduse în cadrul acestui program, includ finanţarea a 22 de proiecte de sisteme de informare multimedia. De asemenea, aceste iniţiative au ajutat peste 80 de organizaţii în a dezvolta noi servicii de informare şi contacte într-o piaţă internaţională importantă - cea a resurselor intelectuale europene.

O altă iniţiativă implementată în trimestrul IV al anului 1994 sub genericul programului IMPACT este finanţarea unui număr de proiecte privind servicii de informare pentru afaceri şi industrie (13, selectate din 103 care implicau 565 de organizaţii participante, în majoritate întreprinderi mici şi mijlocii).

Pe baza rezultatelor programului IMPACT şi a altor iniţiative relevante ale UE, Comisia planifică să implementeze în anul 1996 un nou program INFO 2000.

INFO 2000 are ca obiectiv stimularea dezvoltării unei industrii europene "a conţinutului" (editori, producători de baze de date, distribuitorii de informaţii etc.) şi să încurajeze utilizarea sistemelor de informare multimedia în societatea informaţiei, care este pe cale de a se constitui.

Obiectivele programului urmăresc optimizarea contribuţiei noilor servicii de informare la creşterea competitivităţii şi a locurilor de muncă în Europa şi la dezvoltarea profesională, socială şi culturală a cetăţenilor Europei. Realizarea lor va permite exploatarea forţei Europei în ceea ce priveşte conţinutul informaţiei şi va micşora riscurile unor dezvoltări cu viteze diferite, care ar duce la formarea a două societăţi: una săracă şi una bogată în informaţii.

Primul set de acţiuni INFO 2000 se va adresa cererii pentru informaţii multimedia şi facilitării utilizării acestora: îmbunătăţirea accesului la şi a exploatării informaţiei din sectorul public; stimularea cunoaşterii şi instruirii în UE; îmbunătăţirea utilizării potenţialului de informaţii european.

Al doilea set are ca obiectiv oferta şi anume stimularea dezvoltării "industriei cunoaşterii" prin crearea unor condiţii favorabile pentru investiţii în sectorul particular: îmbunătăţirea transparenţei şi reducerea nesiguranţei pieţei; încurajarea creativităţii, dezvoltarea aptitudinilor antreprenoriale şi stimularea producţiei şi comerţului produselor industriei europene a cunoaşterii.

Concluzii

Tendinţa spre o utilizare crescândă a reţelelor internaţionale de informare riscă să fie frânată în ţările care nu au asigurate premizele pentru o conectare la reţele.

Reuşita autostrăzilor informaţiei (numim numai exemplul cel mai cunoscut - INTERNET) rezidă în primul rând în recunoaşterea componentelor acestora şi a sferelor de activitate care le generează:

- oferta informaţiei - asigurată de activităţile de cercetare şi documentare;
- echipamentele de stocare şi prelucrare şi produsele program - asigurate de activităţile de informatică;
- liniile de comunicaţie, asigurate de activităţile de comunicaţii.

Pentru a controla fluxul şi expansiunea exponenţială a informaţiei ştiinţifice şi tehnice pe plan mondial trebuie început cu controlul informaţiei la scară naţională.

Dezvoltarea şi susţinerea activităţii de cercetare documentară - condiţie sine qua non a transferului de tehnologie - este un element indispensabil descoperirii ştiinţifice, inovării tehnologice şi luării deciziilor politice.

Este necesar să se evite confuzia abuzivă între informatică şi sistem de informare. Producţia, calitatea datelor precum şi utilizarea rezultatelor depind de domeniile de activitate ale informării şi documentării. Pentru a fi mai precişi, documentarea este implicată cu acelaşi titlu ca şi informatica şi telecomunicaţiile, în crearea unei infrastructuri necesare sistemelor de informare.

O necunoaştere a componentelor reţelelor şi în mod esenţial a rolului, care revine sistemului de informare, pune sub semnul întrebării orice demers spre accesarea reţelelor internaţionale de informare.

Cu alte cuvinte, infrastructura societăţii informaţiei de mâine va fi fragilă şi schema ei de dezvoltare ineficace dacă se neglijează aportul documentării, iar promovarea sistemelor de informare, coerente şi adaptate, va fi mai dificilă şi mai complexă.

Bibliografie

1. MOORE, N. şi ROWLANDS, I., FID News Bulletin, **43**, nr. 9, 1993, p. 215
2. *** Le 12 ème Congres IDT '95, iunie, 1995, Paris
3. *** Multimedia Stratégies, nr. 5, iunie 1995, p. 1, 9
4. *** CD-ROM International, nr. 105, dec. 1994, p. 1-4

Intrat în redacţie:

PREOCUPĂRI PENTRU APLICAREA PE PLAN NAȚIONAL A CONVENȚIEI PRIVIND INTERZICEREA ARMELOR CHIMICE

CUVÂNT ÎNAINTE

La 3 septembrie 1992, Conferința pentru dezarmare de la Geneva a adoptat, după 12 ani de negocieri, textul Convenției privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora. *După aprobarea, în același an, de către Adunarea Generală ONU, Convenția a fost deschisă pentru semnare la 13 ianuarie 1993 la Paris. România, consecventă atașamentului său față de obiectivele neproliferării armelor de distrugere în masă, întăririi stabilității și securității la nivel regional și global, a semnat Convenția la 13 ianuarie 1993 și a ratificat-o prin Legea nr. 125 din 9 decembrie 1994.*

Până la sfârșitul anului 1995, Convenția fusese semnată de 160 de state, iar 47 dintre acestea depunseseră deja la ONU instrumentele de ratificare. Conform prevederilor Convenției, aceasta urmează să intre în vigoare la 6 luni de la depunerea celui de-al 65-lea instrument de ratificare.

În vederea trecerii la aplicarea Convenției, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice (ANCESIAC), din structura aparatului de lucru al primului-ministru, îndeplinește funcția de autoritate națională, care asigură și legătura cu Organizația pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC) de la Haga și cu autoritățile naționale ale altor state. ANCESIAC realizează, prin Direcția de control al interzicerii armelor chimice, regimul de control privind producerea, folosirea, importul și exportul substanțelor toxice și precursorilor acestora numai în scopuri permise de Convenție.

Rubrica inaugurată, începând cu acest număr, de Revista de Chimie *se adresează agenților economici și institutelor de cercetare din domeniul chimiei, propunându-și să contribuie la informarea celor ce vor fi direct implicați în respectarea acestui important tratat internațional de dezarmare, prezentând principalele prevederi ale Convenției, precum și activitatea desfășurată în vederea aplicării lor.*

FOREWORD

On 3 September 1992, the Conference on Disarmament in Geneva adopted, after twelve years of negotiations, the text of the Convention on Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and use of Chemical Weapons and on Their Destruction. *The Convention - known as the Chemical Weapons Convention or CWC - met the approval of the United Nations General Assembly at the end of 1992 and has been open for signature in Paris on 13 January 1993. Consistent with its adherence to the objectives of non-proliferation of mass-destruction weapons, of strengthening of the stability and security at regional and global levels, Romania has signed the Convention on 13 January 1993 and ratified it on 9 December 1994.*

To the end of 1995, 160 states had signed the Convention and 47 of them had deposited their ratification instruments. According to its provisions, the Convention will enter into force 6 months after the deposit of the 65th instrument of ratification.

In view of the implementation of the Convention, the National Agency for Control of Strategic Exports and Prohibition of Chemical Weapons, within the working apparatus of the Prime-Minister, is the National Authority ensuring the liaison with the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) in the Hague. The Agency will implement, through its Directorate for the Control of the Prohibition of Chemical Weapons, the control regimes regarding the production, use, and transfer of toxic chemicals and of their precursors only for purposes not prohibited by the Convention.

Under the heading "Activities concerning the national implementation of the CWC", Revista de Chimie *will address the chemical companies and research institutes, aiming to inform those who will be directly implied in observing this important international disarmament treaty, by presenting the main provisions of the CWC and the activities carried out for their implementation.*

Dr. PAUL GH. ZUGRĂVESCU

ŞTEFAN DOGARU

Convenţia privind interzicerea armelor chimice - principalele prevederi referitoare la industria chimică

Meant as an introduction to the Chemical Weapons Convention, the paper addresses that category of people which will be the most implied in its implementation: the chemical manufacturers.

Ce sunt armele chimice şi de ce este necesară *Convenţia* de interzicere a acestora ?

Armele chimice reprezintă o categorie de arme de distrugere în masă, care au fost folosite pe scară mare în primul război mondial, apoi în diferite conflicte locale, ultima dată în deceniul trecut, în războiul dintre Iran şi Iraq.

Efectele cumplite ale armelor chimice au condus, de-a lungul timpului, la adoptarea în dreptul internaţional a unor reglementări vizând interzicerea folosirii lor (declaraţiile de la Haga din 1891 şi 1907, Protocolul de la Geneva din 1925).

Necesitatea eliminării din viaţa planetei a ameninţării armelor chimice, determinată nu numai de caracterul monstruos al războiului chimic sau de tendinţa generală existentă pe plan internaţional, de a scoate în afara legii toate categoriile de arme de distrugere în masă, ci şi de interesul producătorilor din industria chimică, de liberalizare a comerţului internaţional cu produse chimice, a condus la finalizarea, după 12 de ani de negocieri, a textului *Convenţiei privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării şi folosirii armelor chimice şi distrugerea acestora*. Deschisă spre semnare la Paris în ianuarie 1993, *Convenţia* deschide, pentru prima dată în istoria tratativelor de dezarmare, perspectiva eliminării totale a unei întregi categorii de arme de distrugere în masă.

Convenţia defineşte armele chimice prin următoarele trei elemente, luate împreună sau separat:

(1) **substanţe toxice şi precursorii lor**, cu excepţia cazurilor când acestea sunt destinate unor scopuri neinterzise, atât timp cât tipurile şi cantităţile sunt compatibile cu asemenea scopuri;

(2) **muniţii şi dispozitive** concepute special pentru a provoca moartea sau alte vătămări, prin acţiunea toxică a substanţelor puse în libertate ca urmare a folosirii unor astfel de muniţii şi dispozitive;

(3) orice **echipament** conceput special pentru a fi utilizat în legătură directă cu folosirea muniţiilor şi dispozitivelor menţionate mai sus.

Prin **substanţă (produs chimic) toxică** se înţelege orice substanţă care, prin acţiunea sa chimică asupra proceselor biologice, poate cauza moartea, incapacitatea temporară sau vătămări permanente la om sau animale, indiferent de provenienţă, de metoda de producere sau de condiţiile de obţinere.

Precursor al unei substanţe toxice este orice reactant chimic care participă, în orice fază, la producerea acesteia, indiferent de metodă. În aşa-numitele muniţii binare, substanţe toxice de luptă cu agresivitate extremă sunt

Dr. ing. ŞTEFAN DOGARU, Agenţia Naţională de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice, Direcţia de control al interzicerii armelor chimice

sintetizate din precursori practic lipsiți de toxicitate, după lansarea muniției (proiectil, bombă) spre țintă.

De subliniat că substanțele toxice și precursorii *nu sunt considerate arme chimice* dacă sunt destinate unor scopuri neinterzise și dacă tipurile și cantitățile lor sunt corespunzătoare unor asemenea scopuri.

Sarinul - substanță organofosforică neurotoxică, devenită de notorietate publică în urma atentatului terorist produs în metroul din Tokyo la 20 martie 1995, dar care a fost produsă și stocată în vederea utilizării în luptă încă din timpul celui de-al doilea război mondial - are efect letal după inhalarea, timp de un minut, a aerului contaminat cu o concentrație de vapori de 0,1 mg/l. VX-ul, altă substanță organofosforică neurotoxică, are același efect la o concentrație de aerosoli în aer de 0,05 mg/l sau, la contactul cu pielea a unei singure micropicături de 10 mg.

Într-o broșură privind armele chimice, editată recent în Suedia, se demonstrează că întreaga populație a acestei țări ar putea fi lichidată, teoretic, cu mai puțin de un butoi (120 kg) de VX sau cu numai o cisternă (12 tone) de sarin.

Aceste substanțe nu au utilizări pașnice, cu excepția celor legate de cercetarea fundamentală sau de dezvoltarea mijloacelor de protecție antichimică, iar *Convenția* nu permite producerea lor decât în cantități foarte limitate, sub un strict control internațional.

Tris(cloroetil)amina, cunoscută sub denumirea de azotiperită și utilizată în scopuri medicale sau farmaceutice (ca citostatic), în cantități corespunzătoare acestor scopuri, nu este considerată armă chimică. Produsă în cantități industriale, azotiperita devine armă chimică, neavând utilizări legitime în cantități de ordinul tonelor sau mai mari.

Alte substanțe toxice și precursori, precum fosgenul și clorcianul, sau trietanolamina și oxiclorura de fosfor, care sunt produse uzual în cantități industriale, nu sunt considerate arme chimice atât timp cât sunt destinate și folosite exclusiv în scopuri pașnice.

Ce este *Convenția privind interzicerea armelor chimice* ?

Convenția privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora reprezintă un instrument juridic cu vocație universală, care vizează eliminarea unei întregi categorii de arme de distrugere în masă, sub un strict control internațional.

Textul *Convenției* conține un preambul și 24 de articole și este completat de trei anexe cu caracter tehnic, care fac parte integrantă din aceasta.

Obiectivul de bază al *Convenției* este interzicerea generală a tuturor armelor chimice. După cum rezultă și din denumirea *Convenției*, aceasta interzice nu numai folosirea armelor chimice (care a constituit obiectul Protocolului de la Geneva din 1925) ci și dezvoltarea, producerea, dobândirea, stocarea și transferarea lor. De asemenea, *Convenția* obligă statele semnatare să distrugă stocurile proprii de arme chimice aflate pe teritoriul lor sau pe teritoriile altor state, precum și instalațiile de producere a armelor chimice.

Aplicarea prevederilor *Convenției* este coordonată pe plan internațional de *Organizația pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC)*, cu sediul la Haga, care are ca organ executiv *Secretariatul Tehnic*.

Pentru a preveni folosirea unor substanțe în scopul fabricării de arme chimice, fără însă a stânjeni utilizarea acestora în activitățile neinterzise, *Convenția* stabilește, în *Anexa privind aplicarea și verificarea*, un regim global de control internațional. Regimul prevede declararea activităților de producție și de comerț implicând substanțele vizate, atât a celor desfășurate în trecut cât și a celor preconizate pentru anul următor, precum și verificarea datelor declarate prin efectuarea de inspecții la fața locului.

Substanțele controlate prin prevederile *Convenției* cuprind o gamă largă, de la agenții chimici de luptă propriu-ziși și precursorii cheie (pentru faza finală de obținere), până la precursorii din faze anterioare.

În funcție de nivelul de risc pentru producerea armelor chimice și de măsura în care au utilizări industriale și comerciale legitime, aceste substanțe chimice sunt cuprinse în **trei liste**, prevăzute în *Anexa privind substanțele chimice*.

Substanțele cuprinse în *Lista 1* constituie un *risc deosebit* pentru obiectul și scopul *Convenției* și au utilizări reduse sau nu au utilizări în scopuri neinterzise. Substanțele incluse în partea A a listei au fost dezvoltate, produse, stocate sau folosite în trecut ca arme chimice, sau ar putea

fi folosite ca arme chimice datorită toxicității lor letale sau incapacitante. Este vorba de trei clase de substanțe neurotoxice, printre care se numără sarinul, somanul, tabunul și VX-ul, de nouă iperite cu sulf, trei lewisite, trei azotiperite, precum și de două toxine naturale.

LISTA 1

			Numărul CAS
A.	**Substanțe toxice:**		
(1)	Alchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) fluorofosfonați de *O*-alchil ($\leq C_{10}$, inclusiv cicloalchil)		
	Exemple: *Sarin:*	Metilfluorofosfonat de izopropil	(107-44-8)
	Soman:	Metilfluorofosfonat de 1,2,2-trimetilpropil	(96-64-0)
(2)	*N,N*-Dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amidocianofosfați de *O*-alchil ($\leq C_{10}$, inclusiv cicloalchil)		
	Exemplu: *Tabun:*	*N,N*-Dimetilamidocianofosfat de *O*-etil	(77-81-6)
(3)	Alchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) tiofosfonați de *O*-alchil (H sau $\leq C_{10}$, inclusiv cicloalchil)-*S*-[2-(dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amino)etil] și sărurile alchilate sau protonate corespunzătoare		
	Exemplu: *VX:*	Metiltiofosfonat de *O*-etil-*S*-[2-(diizopropilamino) etil]	(50782-69-9)
(4)	Iperite cu sulf:		
	2-Cloroetil-clorometil-sulfură		(2625-76-5)
	Iperită:	Bis(2-cloroetil)-sulfură	(505-60-2)
	Bis(2-cloroetiltio)metan		(63869-13-6)
	Sescviiperită:	1,2-Bis(2-cloroetiltio)metan	(3563-36-8)
	1,3-Bis(2-cloroetiltio)propan		(63905-10-2)
	1,4-Bis(2-cloroetiltio)butan		(142868-93-7)
	1,5-Bis(2-cloroetiltio)pentan		(142868-94-8)
	Bis(2-cloroetiltiometil)-eter		(63918-90-1)
	Iperită O:	Bis(2-cloroetiltioetil)-eter	(63918-89-8)
(5)	Lewisite:		
	Lewisită 1:	2-Clorovinildicloroarsină	(541-25-3)
	Lewisită 2:	Bis(2-clorovinil)cloroarsină	(40334-69-8)
	Lewisită 3:	Tris(2-clorovinil)arsină	(40334-70-1)
(6)	Iperite cu azot:		
	HN1:	Bis(2-cloroetil)etilamină	(538-07-8)
	HN2:	Bis(2-cloroetil)metilamină	(51-75-2)
	HN3:	Tris(2-cloroetil)amină	(555-77-1)
(7)	Saxitoxină		(35523-89-8)
(8)	Ricină		(9009-86-3)
B.	**Precursori:**		
(9)	Difluoruri alchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) fosfonice		
	Exemplu: *DF:*	Difluorură metilfosfonică	(676-99-3)
(10)	Alchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) fosfoniți de *O*-alchil (H sau $\leq C_{10}$, inclusiv cicloalchil)-*O*-[2-(dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amino)etil] și sărurile alchilate sau protonate corespunzătoare		
	Exemplu: *QL:*	Metilfosfonit de *O*-etil-*O*-[2-(diizopropilamino)etil]	(57856-11-8)
(11)	*Clorosarin:*	Metilclorofosfonat de izopropil	(1445-76-7)
(12)	*Clorosoman:*	Metilclorofosfonat de 1,2,2-trimetilpropil	(7040-57-5)

Substanțele cuprinse în *Lista 2* constituie un *risc semnificativ* pentru obiectul și scopul *Convenției* și nu sunt produse în cantități mari pentru scopuri neinterzise. În partea A a *Listei 2* sunt incluse substanțe toxice care, datorită toxicității lor letale sau incapacitante, precum și altor proprietăți, ar putea fi folosite ca arme chimice: amitonul, substanță neurotoxică folosită și ca pesticid, PFIB (perfluoroizobutena), substanță toxică cu acțiune generală ce rezultă ca subprodus la fabricarea teflonului, precum și BZ-ul (benzilat de 3-chinuclidinil), substanță incapacitantă cu acțiune psihotropă.

În partea B a listei au fost incluși precursori

care ar putea fi utilizaţi într-o reacţie din faza finală de producere a substanţelor toxice din *Listele 1* sau *2*, partea A: trei clase de substanţe organofosforice, acidul benzilic şi 3-chinuclidinolul, trei clase de cloroetilamine şi aminoetanoli, tiodiglicolul, alcoolul pinacolilic, precum şi triclorura de arsen.

LISTA 2

A. Substanţe toxice:

(1)	*Amiton:*	Tiolofosfat de *O,O*-dietil-*S*-[2-(dietilamino)etil] şi sărurile alchilate sau protonate corespunzătoare	(78-53-5)
(2)	*PFIB:*	1,1,3,3,3-Pentafluoro-2-(trifluorometil)propenă	(382-21-8)
(3)	*BZ:*	Benzilat de 3-chinuclidinil	(6581-06-2)

B. Precursori:

(4)	Substanţe chimice, cu excepţia celor înscrise în *Lista 1*, conţinând un atom de fosfor la care este legată o grupare metil, etil sau propil (normal sau izo), dar nici un alt atom de carbon		
	Exemple:	Diclorură metilfosfonică	(676-97-1)
		Metilfosfonat de dimetil	(756-79-6)
	Excepţie:	*Fonofos:* Etiltiofosfonotiolat de *O*-etil-*S*-fenil	(944-22-9)
(5)	Dihalogenuri *N,N*-dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amido-fosforice		
(6)	*N,N*-Dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) aminofosfaţi de dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr)		
(7)	Triclorură de arsen		(7784-34-1)
(8)	Acid 2,2-difenil-2-hidroxiacetic		(76-93-7)
(9)	3-Chinuclidinol		(1619-34-7)
(10)	*N,N*-Dialchil- (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) 2-cloroetilamine şi sărurile protonate corespunzătoare		
(11)	*N,N*-Dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amino-2-etanoli şi sărurile protonate corespunzătoare		
	Excepţii:	*N,N*-Dimetilaminoetanol şi sărurile protonate corespunzătoare	(108-01-0)
		N,N-Dietilaminoetanol şi sărurile protonate corespunzătoare	(100-37-8)
(12)	*N,N*-Dialchil (Me, Et, n-Pr sau i-Pr) amino-2-etantioli şi sărurile protonate corespunzătoare		
(13)	*Tiodiglicol:*	Bis(2-hidroxietil)-sulfură	(111-48-8)
(14)	*Alcool pinacolilic:*	3,3-Dimetil-2-butanol	(464-07-3)

Substanţele cuprinse în *Lista 3* constituie un *risc* pentru obiectul şi scopul *Convenţiei*, putând fi produse în cantităţi mari pentru scopuri neinterzise de aceasta. Substanţele toxice din partea A (fosgenul, clorcianul, acidul cianhidric şi cloropicrina) au fost produse, stocate sau folosite în trecut ca arme chimice. Precursorii incluşi în partea B a listei (şapte compuşi cu fosfor, trei compuşi oxidanţi cu sulf şi trei etanolamine) ar putea fi utilizaţi la obţinerea substanţelor toxice din *Listele 1* şi *2*, partea A, sau a precursorilor acestora.

LISTA 3

A. Substanţe toxice:

(1)	*Fosgen:*	Clorură de carbonil	(75-44-5)
(2)	*Clorcian:*	Clorură de cianogen	(506-77-4)
(3)	*Acid cianhidric:*	Cianură de hidrogen	(74-90-8)
(4)	*Cloropicrină:*	Tricloronitrometan	(76-06-2)

B.	**Precursori:**	
(5)	Clorură de fosforil	(10025-87-3)
(6)	Triclorură de fosfor	(7719-12-2)
(7)	Pentaclorură de fosfor	(10026-13-8)
(8)	Fosfit de trimetil	(121-45-9)
(9)	Fosfit de trietil	(122-52-1)
(10)	Fosfit de dimetil	(868-85-9)
(11)	Fosfit de dietil	(762-04-9)
(12)	Monoclorură de sulf	(10025-67-9)
(13)	Diclorură de sulf	(10545-99-0)
(14)	Clorură de tionil	(7719-09-7)
(15)	Etildietanolamină	(139-87-7)
(16)	Metildietanolamină	(105-59-9)
(17)	Trietanolamină	(102-71-6)

În funcţie de riscurile ce le prezintă în raport cu obiectul şi scopul *Convenţiei,* substanţele din fiecare listă sunt supuse unor regimuri diferite privind declararea datelor şi verificarea prin inspecţii internaţionale.

Convenţia controlează, de asemenea, instalaţiile de producere a aşa-numitelor *substanţe (produse) organice definite* (engl. *discrete organic chemicals,* fr. *produits chimiques organiques définis*), instalaţii care ar putea fi convertite pentru fabricarea substanţelor toxice de luptă. Prin substanţe organice definite se înţeleg toţi compuşii carbonului, cu excepţia carbonaţilor metalici, precum şi a oxizilor şi sulfurilor de carbon. O atenţie deosebită este acordată substanţelor organice definite care conţin cel puţin unul din elementele fosfor, sulf sau fluor. Nu sunt supuse controlului platformele care produc *exclusiv* hidrocarburi sau explozivi.

Cum este implicată industria chimică în aplicarea prevederilor *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice*?

Articolul IX al *Convenţiei* subliniază că *"prevederile acesteia vor fi aplicate de aşa manieră încât să se evite impiedicarea cooperării internaţionale în domeniul activităţilor neinterzise prin Convenţie, inclusiv a schimburilor internaţionale de produse chimice şi de echipament pentru fabricarea, producerea sau folosirea produselor chimice în scopuri neinterzise".*

De asemenea, se precizează că *"statele parte se angajează să faciliteze şi au dreptul să participe la schimbul cel mai complet posibil de produse chimice şi nu vor menţine între ele nici o restricţie care ar putea restrânge sau împiedica comerţul în domeniul chimiei, în scopuri neinterzise".*

Deşi industria chimică românească nu fabrică arme chimice, ea produce, procesează sau consumă unele substanţe care ar putea fi utilizate ca arme chimice (cum ar fi fosgenul, clorcianul, acidul cianhidric) sau pentru sinteza altor agenţi de luptă.

Astfel, trietanolamina, fabricată pentru utilizări in industria cosmetică, a explozivilor şi aditivilor, reprezintă un precursor de bază pentru producerea azotiperitelor, substanţe toxice de luptă vezicante. De asemenea, triclorura de fosfor, oxiclorura de fosfor, fosfitul de dietil, intermediari în industria de pesticide organofosforice, sunt precursori în producerea unei întregi clase de substanţe neurotoxice, de o agresivitate extremă: tabunul, sarinul, somanul şi VX-ul.

Încă un exemplu, edificator pentru implicarea industriei chimice în aplicarea prevederilor *Convenţiei*: tiodiglicolul, care se poate obţine uşor din etilen-oxid şi hidrogen sulfurat printr-un procedeu brevetat de C. D. Neniţescu şi N. Scărlătescu în 1934, este un ingredient în prepararea banalei paste pentru stilourile cu bilă, precum şi a unor cerneluri tipografice. În acelaşi timp însă, prin hidroclorurarea tiodiglicolului, se poate obţine substanţa toxică de luptă cunoscută sub numele de iperită.

Substanţele cuprinse în listele anexă la *Convenţie* - mai puţin cele din *Lista 1* - au numeroase utilizări în diferite domenii, în scopuri neinterzise. În tabelul care urmează sunt prezentate câteva categorii de produse în dezvoltarea sau fabricarea cărora se utilizează substanţele cuprinse în liste.

CATEGORII DE PRODUSE

în dezvoltarea sau fabricarea cărora se utilizează substanţe cuprinse în listele anexă la *Convenţie*

LISTA 1	LISTA 2	LISTA 3	
Pesticide Insecticide Preparate medicale sau farmaceutice (antineoplazice, blocatori neuromusculari, preparate pentru crearea anticorpilor, analgezice) Aditivi retardanţi de flacără (pentru materiale plastice, răşini, fibre)	Insecticide, fungicide, rodenticide Erbicide, defoliante Retardanţi de flacără (pentru materiale plastice, răşini, fibre) Preparate medicale sau farmaceutice (anticolinergice, arsenicale, tranchilizante, hipotensive) Aditivi (antioxidanţi pentru combustibili şi lubrifianţi, stabilizatori de culoare, aditivi pentru lubrifiere, agenţi antistatizanţi) Răşini epoxidice	Răşini şi materiale plastice (policarbonaţi, poliester-carbonaţi, poliuretani, polimetacrilaţi, polisulfuri) Izocianaţi Medicamente Pesticide Erbicide Amine Acrilonitril Soluţii pentru extracţia aurului şi a altor metale nobile Materiale pentru acoperiri metalice	Substanţe pentru fumigarea culturilor Esteri organofosforici (fluide hidraulice, retardanţi de flacără, agenţi de suprafaţă, agenţi izolatori) Fosfiţi organici (stabilizatori, antioxidanţi, retardanţi de flacără, lubrifianţi, plastifianţi) Agenţi de vulcanizare pentru cauciuc Tananţi Agenţi de suprafaţă Inhibitori de coroziune

Dacă prevederile *Convenţiei* referitoare la distrugerea stocurilor de arme chimice şi a instalaţiilor de producere a acestora privesc numai câteva state - doar SUA şi Federaţia Rusă au declarat că dispun de acestea -, prevederile care implică industria chimică afectează aproape totalitatea statelor semnatare.

Intrarea în vigoare a *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice* va fi benefică pentru industria chimică. În primul rând, ea va facilita schimburile internaţionale de produse, echipamente şi tehnologii chimice, prin reducerea barierelor de control al exporturilor între statele părţi la *Convenţie*.

În al doilea rând, deoarece *Convenţia* prevede o procedură pentru a determina dacă o firmă a fost implicată în activităţi ilicite, ea poate proteja firmele de acuzaţii nefondate privind încălcarea prevederilor *Convenţiei*.

În sfârşit, *Convenţia* oferă industriei posibilitatea de a demonstra adeziunea sa la politica de dezarmare, de întărire a stabilităţii şi securităţii la nivel regional şi global, de dezvoltare a cooperării şi de promovare a unor raporturi interstatale bazate pe încredere.

Principala responsabilitate a industriei chimice este de a nu se implica în producerea armelor chimice, respectiv de a nu produce substanţele cuprinse în liste decât în scopuri neinterzise şi în cantităţi compatibile cu aceste scopuri.

Scopurile neinterzise prin *Convenţie* sunt scopuri industriale, agricole, de cercetare, medicale, farmaceutice sau alte scopuri paşnice; scopuri de protecţie (în relaţie directă cu protecţia împotriva substanţelor toxice a armelor chimice); scopuri militare, care nu au legătură cu utilizarea proprietăţilor toxice ale substanţelor; asigurarea respectării legilor, inclusiv combaterea dezordinilor publice.

Pentru substanţele din *Lista 1*, care au utilizări reduse sau nu au utilizări neinterzise, scopurile permise sunt mai restrânse: de cercetare, medicale, farmaceutice, de protecţie.

A doua obligaţie a firmelor industriale este de a transmite la termen declaraţiile iniţiale şi anuale, în legătură cu substanţele şi instalaţiile relevante.

În sfârşit, a treia obligaţie este de a asigura accesul inspectorilor internaţionali la instalaţii şi condiţiile necesare desfăşurării inspecţiilor.

Convenţia conţine şi prevederi conform cărora Secretariatul Tehnic al Organizaţiei internaţionale pentru Interzicerea Armelor Chimice va trebui să evite orice amestec nejustificat în activităţile chimice desfăşurate în scopuri neinterzise. De asemenea, în *Anexa privind protejarea informaţiilor confidenţiale*, *Convenţia* stabileşte principiile generale privind manipularea în cadrul Secretariatului tehnic a datelor şi informaţiilor confidenţiale, precum şi măsuri de protejare a instalaţiilor sensibile şi de prevenire a divulgării datelor confidenţiale în decursul activităţilor de verificare pe teren a acestora.

Cum se aplică la nivel naţional prevederile *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice* ?

România a ratificat *Convenţia privind interzicerea armelor chimice* prin Legea nr. 125 din 9 decembrie 1994. Conform prevederilor Constituţiei, prin ratificarea de către Parlament, *Convenţia privind interzicerea armelor chimice* a devenit parte a dreptului intern, iar statul român se obligă să îndeplinească întocmai şi cu bună-credinţă obligaţiile ce-i revin din tratatele la care este parte.

În articolul VII al *Convenţiei,* intitulat Măsuri naţionale de aplicare, se menţionează: *"fiecare stat parte, în conformitate cu procedurile sale constituţionale, va adopta măsurile necesare pentru a îndeplini obligaţiile care îi revin prin Convenţie"* şi, mai departe, *" fiecare stat parte va desemna sau stabili* ***o autoritate naţională****, care va servi ca punct naţional de legătură cu Organizaţia* (pentru Interzicerea Armelor Chimice) *şi cu alte state părţi ".*

În România, autoritatea naţională, stabilită prin Hotărârea Guvernului nr. 211 din 18 mai 1994, este *Agenţia Naţională de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice* (pe scurt, *ANCESIAC*), care funcţionează ca organ de specialitate independent, în structura aparatului de lucru al primului-ministru. Agenţia îşi îndeplineşte atribuţiile pe linia aplicării regimului de control privind producerea, folosirea, importul şi exportul substanţelor toxice şi precursorilor acestora, precum şi pe cele de autoritate naţională în relaţiile cu OIAC şi cu autorităţile naţionale similare din alte ţări, prin *Direcţia de control al interzicerii armelor chimice.*

Printre principalele atribuţiuni ale Agenţiei pe linia aplicării prevederilor *Convenţiei* amintim: colectarea, de la deţinătorii de instalaţii, a datelor necesare pentru întocmirea declaraţiilor naţionale; transmiterea la OIAC a declaraţiilor naţionale, iniţiale şi anuale; autorizarea funcţionării instalaţiilor în care urmează să se producă substanţe din *Lista 1*; verificarea, prin inspecţii la faţa locului, a datelor declarate de deţinătorii de instalaţii; eliberarea de autorizaţii în vederea obţinerii licenţelor de import/export a substanţelor cuprinse în liste; organizarea desfăşurării în bune condiţiuni a inspecţiilor internaţionale.

Respectarea obligaţiilor şi exercitarea drepturilor ce vor reveni României, ca stat parte la *Convenţie,* impun reglementarea pe plan intern a obligaţiilor şi drepturilor ce revin persoanelor fizice şi juridice române, inclusiv autorităţilor publice, care desfăşoară activităţi în domeniile ce fac obiectul *Convenţiei.* De aceea, încă de la înfiinţare, autoritatea naţională a acţionat pentru pregătirea aplicării prevederilor *Convenţiei,* prin realizarea suportului organizatoric şi legislativ. A fost elaborată propunerea de proiect al legii naţionale de aplicare a *Convenţiei.* Se află în curs de elaborare proiectul de hotărâre de guvern prin care vor fi aprobate instrucţiunile de aplicare a legii, modelele formularelor de declaraţii, detalii privind modul de desfăşurare a inspecţiilor naţionale şi internaţionale.

Care sunt perspectivele intrării în vigoare a *Convenţiei*?

Convenţia privind interzicerea armelor chimice urmează să intre în vigoare la 180 zile de la data depunerii pe lângă secretarul general al Organizaţiei Naţiunilor Unite, care este desemnat ca depozitar al acesteia, a celui de-al 65-lea instrument de ratificare.

La trei ani de la deschiderea spre semnare a *Convenţiei,* 160 de state o semnaseră, dar numai 47 dintre acestea - printre care Africa de Sud, Australia, Canada, Elveţia, Franţa, Germania, Japonia, Suedia - depuseseră instrumentele de ratificare. România a depus instrumentele de ratificare la 15 februarie 1995, fiind al 25-lea stat care a întreprins acest demers.

De mare importanţă pentru pregătirea intrării în vigoare a *Convenţiei* este ratificarea acesteia de către membrii permanenţi ai Consiliului de Securitate al ONU şi, în primul rând, de către cele două state care au declarat că deţin stocuri de arme chimice - SUA şi Federaţia Rusă.

Se estimează că numărul de 65 de instrumente de ratificare depuse va fi atins la jumătatea anului 1996, ceea ce ar permite intrarea în vigoare a *Convenţiei* înainte de sfârşitul anului.

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici - V -

Existenţa în natură a legăturii eterice, dar mai ales larga ei răspândire constituie, per se, un argument al importanţei rolului pe care această legătură îl are în procesul autostructurării (în plan chimic evident) biosistemelor. Aşa cum am arătat deja, existenţa acestui tip de legătură îmbracă forme de o mare diversitate, participarea sa fiind decisivă la formarea unor combinaţii organice de o foarte mare importanţă. Deosebit de mare este în acest sens importanţa faptului că acest fel de legătură, în mod particular cea eterică angajată în realizarea structurilor furanice, interferă cu metabolismele cuaternare ale unor elemente fundamentale pentru evoluţia vieţii. Este vorba de metabolismul cuaternar al azotului (C, H, O, N) şi de metabolismul cuaternar al sulfului (C, H, O, S). În fiecare din această situaţie însă trebuie să se aibă în vedere faptul că este vorba despre câte un tip individual de metabolism astfel încât se poate vorbi de fapt despre direcţii metabolice specializate (şi în acelaşi timp şi având o specializare taxonomică manifestă). Astfel, dacă în cazul metabolismul cuaternar al azotului putem vorbi despre un metabolism izoprenic, în cazul metabolismului cuaternar al sulfului noi susţinem că este vorba, de fapt, despre un metabolism acetogeninic, aşa cum am mai opinat şi în alte împrejurări atunci când am discutat despre acel tip de metabolism [1]. Asupra metabolismului cuaternar al azotului facem precizarea că, în cazul de faţă, el este circumscris unei anumite arii taxonomice, căreia îi este strict specific tot aşa după cum într-o altă situaţie acelaşi metabolism cuaternar (al azotului) era manifestat într-un mod foarte direct în cadrul metabolismului acetogeninic al unei alte zone taxonomice bine individualizate [2]. În ambele situaţii la care vom face referire se constată un element comun caracteristic, elementele definitorii ale trecerii la metabolismul cuaternar (adică N şi S) se găsesc în forma lor cea mai redusă, adică respectiv a celor mai simple hidruri corespunzătoare, adică NH_3 şi H_2S. În ceea ce priveşte oxigenul în cadrul metabolismului ternar, în comparaţie cu cele două metabolisme ternare adică C, H, N şi C,H,S, apare o diferenţă mare prin care poziţia acestuia apare ca foarte avantajoasă din punct de vedere evolutiv, în sensul că participarea sa adeseori depăşeşte etapa de reacţie a hidrurii sale (apa), având loc procese oxidative propriu-zise dintre cele mai caracteristice. Acest fapt, adică existenţa celor trei metabolisme ternare (C, H, O; C, H, N şi C, H, S), în care sunt implicate numai reacţiile hidrurilor acestor elemente (O, N şi S), pledează în favoarea existenţei la început a unei etape de metabolism primitiv în care prevalente erau condiţiile reducătoare. Din acest punct de vedere apariţia compuşilor ternari ai oxigenului în care scheletul hidrocarbonat suferă diverse oxidări hidroxilări, epoxilări, carboxilări etc.) marchează o etapă metabolică ulterioară, adică o treaptă evolutivă superioară. În cele ce urmează se va încerca o ilustrare, în cazul unui grup de compuşi cuaternari (C,H,O,N), a posibilităţilor de formare a unor legături eterice din categoria furanică.

În figura 1 sunt prezentaţi un număr de trei compuşi naturali: (I) - evolatină (din Evodia alata); (II)-evoxina şi (III)-evoxoidina (ambele din Evodia xanthoxyloides). Aşa cum se poate observa destul de uşor primii doi compuşi sunt derivaţi eterici ai unui triol izoprenic, în timp ce ultimul este derivatul unei hidroxi-cetone izoprenice. Toţi aceşti compuşi conţin o legătură eterică de tip Ar-O-R, radicalul alchilic, după hidroliză putând genera el singur structuri de tip furanic. Totuşi, acest lucru nu se produce, deoarece nici hidroliza nu are loc şi nici reactivitatea radicalului alchilic nu permite acest lucru, urmând alte procese. Este remarcabil faptul că în cazul primilor doi compuşi radicalii alchilici diolici, prin deshidratare, pot reconstitui structura izoprenică. De asemenea, în fiecare caz reactivitatea acestei structuri este dirijată strict în anumite direcţii prin prezenţa interdictivă a grupărilor metoxil, care în fiecare situaţie sunt formate ulterior sintezei acetogeninice a structurilor floroglucinice (care în toate cele trei cazuri sunt în gradul II de evoluţie). Să mai reţinem pentru ciclul benzpiridinic structura de N-flavona (ratată prin structura furanică interdictivă) care nu permite arilarea caracteristică acelor compuşi, fosile biochimice din Lunasia amara [3]. Desigur foarte interesantă pentru aceşti produşi ai metabolismului cuaternar este prezenţa concomitentă atât a structurilor furanice, cât şi a structurilor precursoare (izoprenice oxigenate). Pentru compusul (I) închiderea unui ciclu benz-dehidro-furanic se poate realiza cu multă uşurinţă printr-un proces de eliminare de apă. Desigur, apariţia structurii ciclice va fi consecinţa unui PRA (proces retroaldolic) foarte simplu. Acelaşi tip de raţionament este valabil şi pentru compusul (II) şi este chiar ilustrat în figura 1.

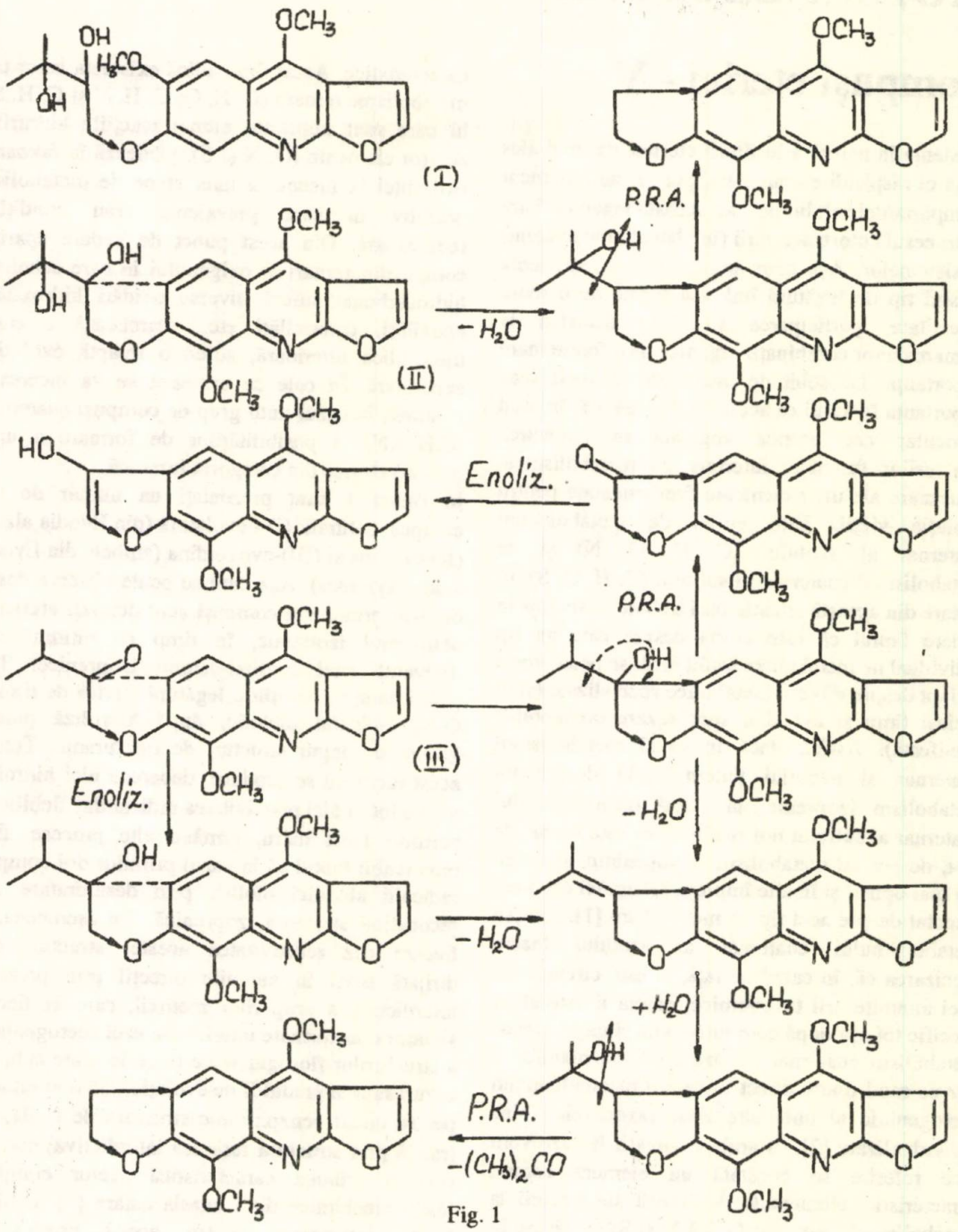


Fig. 1

Diferența dintre cele două cazuri constă în pozițiile în care se vor forma ciclurile dihidro-furanice, deoarce compușii (I) și (II) sunt izomeri și deci și produșii lor de reacție (după o schemă identică) vor fi tot izomeri. În ceea ce privește compusul (II) acesta este un fel de compus(II) care a suferit o deshidratare cu eliminarea grupării alcoolice terțiare și a atomului de hidriogen de la atomul de carbon vecin(acela care poartă cea de a doua grupare-OH alcoolică). Acest compus are o valoare superioară a potențialului informațional intrinsec, materializată prin posibilități de reacție foarte mari. Astfel, printr-un proces de condensare ciclizantă de tip aldolic (de fapt, în mod corect cetolic) se poate forma un derivat dihidro-furanic -hidroxi, *i*-propilic. Acesta printr-un PRA poate conduce la un derivat -ceto-furanic ce poate suferi un proces de enolizare. De remarcat, în sprijinul acestei posibilități de reacție, existența în natură a derivaților metilați ai unui asemenea compus enolic.

Dar înaintea PRA este la fel de posibilă o deshidratare urmată de o rehidratare (inversă, cu redistribuţie a elementelor structurale ale apei) şi care ar conduce la un compus hidroxilat identic celui format din compusul (II) prin deshidratare ciclizantă. Desigur, ca şi în acel caz un PRA ar duce la acelaşi derivat cu două inele furanice. Enolizarea compusului (III) şi ciclizarea deshidra-tantă, urmată de hidratare (cu fixarea grupei -OH la atomul de carbon terţiar) urmată de PRA se va încheia cu formarea aceluiaşi compus care conţine două structuri furamice în molecula sa. Aşa cum s-a putut vedea structura eterică ciclică (cea furanică) poate lua naştere şi dintr-una eterică aciclică prin procese ulterioare de ciclizare datorate reacţiilor celor doi radicali (arilic şi alchilic, *i*-pentanic). În exemplele de mai sus a fost încercată o ilustrare de principiu a acestei posibilităţi, dar nu trebuie omis faptul că există posibilităţi de reacţie încă şi mai mari decât cele prezentate mai sus. Astfel, de exemplu reacţia unui eter aril-izopropil epoxidic (aşa cum am prezentat deja unii compuşi este de natura să conducă într-o singură etapă la formarea rapidă a structurii furanice ca şi a structurii alcoolice terţiare (în poziţia β) care să intre imediat într-un PRA care să se încheie cu apariţia ciclului dihidro-furanic. Insistăm asupra posibilităţii diolului de a elimina doi moli de apă cu refacerea structurii izoprenice, deoarece adiţia apei la aceasta (cu fixarea poziţiilor 1 şi 4 la atomul de oxigen al apei) ar conduce la apariţia unui β-metil-tetra hidrofuran legat eteric în cealaltă poziţie α la structura aromatică iniţială. De fapt asemenea β-metil furani (sau produşi ai lor de oxidare) sunt frecvente în natură, iar gruparea alcoolică -OH angajată în legătura eterică în aceşti compuşi este probabil cheltuită în procese de formare a noi legături C-C prin eliminare de apă. Legătura nucleului furanic (dehidro-furanic sau tetra-hidro-furanic) cu metabolismul izoprenic este însă cu mult mai fermă şi chiar vizibilă, deşi reprezintă (în opinia noastră) o manifestare a unui trecut metabolic acum în mare parte abandonat de evoluţie. Totuşi dovezi ale acestui trecut încă există şi câteva dintre ele vor fi prezentate în figura 2. În ordinarea prezentării lor, compuşii din figura 2 sunt următorii: (IV)-acidul β-carboxi-furanic (din Evonymus sp., Phaseolus multiflorus, Myoporium acuminatum şi din frunzele de tutun şi cartof infectate cu ciuperca Cerato-stomella fimbriata); (V)-α-metilen-butiro-lactona (din Erythronium americanum); (VI)-rosen-oxidul (din uleiul eteric de trandafiri); (VII)-elsholtziona, (VIII)-α-dehidro-elsholtziona şi (IX)- β-dehidro-elsholtziona (toate trei din uleiul eteric de Elsholtzia cristata şi oldhamii); (X)-clausen (din Clausen willdenorii); (XI)-perilen, (XII)-perilacetonă şi (XIII)-egom-acetonă (toate trei din Perilla trutescens); (XIV)-mentofuran (din uleiul eteric de Mentha sp.); (XV)-evodonă (din uleiul eteric de Evodia hortensis); (XVI)-acidul peperidinic (din Bystropogon mollis);(XVII şi XVIII - ambele din uleiul de fuzel din Ipomoea batatas); (XIX)-mioporonă (din Myopo-rium bontoides) şi (XX)-ipomeamarona (din tuberculii de Ipomoea batatas infectaţi cu ciuperca Ceratostomella fimbriata). În privinţa acestor compuşi aparţinători metabolismului ternar (izoprenic evident) trebuie precizat faptul că ei apaţin unei etape ceva mai recente a acestui metabolism. Această etapă este caracterizată de faptul că metabolismul în cauză a progresat pe calea creşterii nivelului de oxidare a compuşilor. În acest sens prezenţa structurii furanice propriu-zise este un element foarte caracteristic. Cel mai oxidat dintre compuşi este compusul (IV) adică cel mono-izoprenic prin a cărui hidroliză poate fi pusă în evidenţă prezenţa, la nivelul tuturor celor trei atomi de carbon primari, a două grupe aldehidice şi a uneia carboxilice. O asemenea structură ar face practic de nerecunoscut structura izoprenică şi dacă ea ar fi singurul argument în favoarea structurii izoprenice problema ar fi destul de greu de elucidat. Din fericire însă în această privinţă mai există şi argumentul taxonilor producători. Dacă avem în vedere formarea în Myoporium ca şi datorită ciupercii Ceratostomella fimbriata ca şi în cazul compusului (XIX) şi (XX) lucrurile devin logice, deoarece radicalul acil format de compusul (IV) este susceptibil de a fi participat la sinteza compusului (XIX) şi implicit a compusului (XX) format din compusul (XIX) printr-un proces prezentat în figura 2. În fine, trecând (în clasa compuşilor furano-monoizoprenici) la compusul (V) vom observa, pe linia aceluiaşi tip de metabolism oxidativ că oxidarea totală a extremităţii sistemului izoprenic poate avea loc în mod prediletic la nivelul celor două grupe metil. Totuşi nivelul de oxidare a compusului (V) este în mod cert mai scăzut decât cel al compusului (IV). Oricum compuşii prezentaţi în figura 1 sunt compuşi ai unui tip special de oxidare (din punctul de vedere al celor arătate la începutul acestei discuţii) în sensul că ei sunt numai în cazuri foarte rare (şi atunci menţinând cont de structura furanică) compuşi de oxidare oxigenantă. Acest fapt sugerează o anumită abundenţă a oxigenului ceea ce conduce implicit la ideea apartenenţei la un metabolism aerob. În fine, depăşind seria compuşilor furanici monoterpenici, se va observa existenţa unui număr de trei tipuri de compuşi furanici derivaţi de la schelete diizoprenice. Toate aceste tipuri sunt derivatele unui singur fel de schelet diizoprenic originar în care prima unitate se leagă de următoarea printr-una din grupările sale $-CH_3$ (probabil $=CH_2$) şi anume la extremitatea neramificată a celei de a doua grupe.

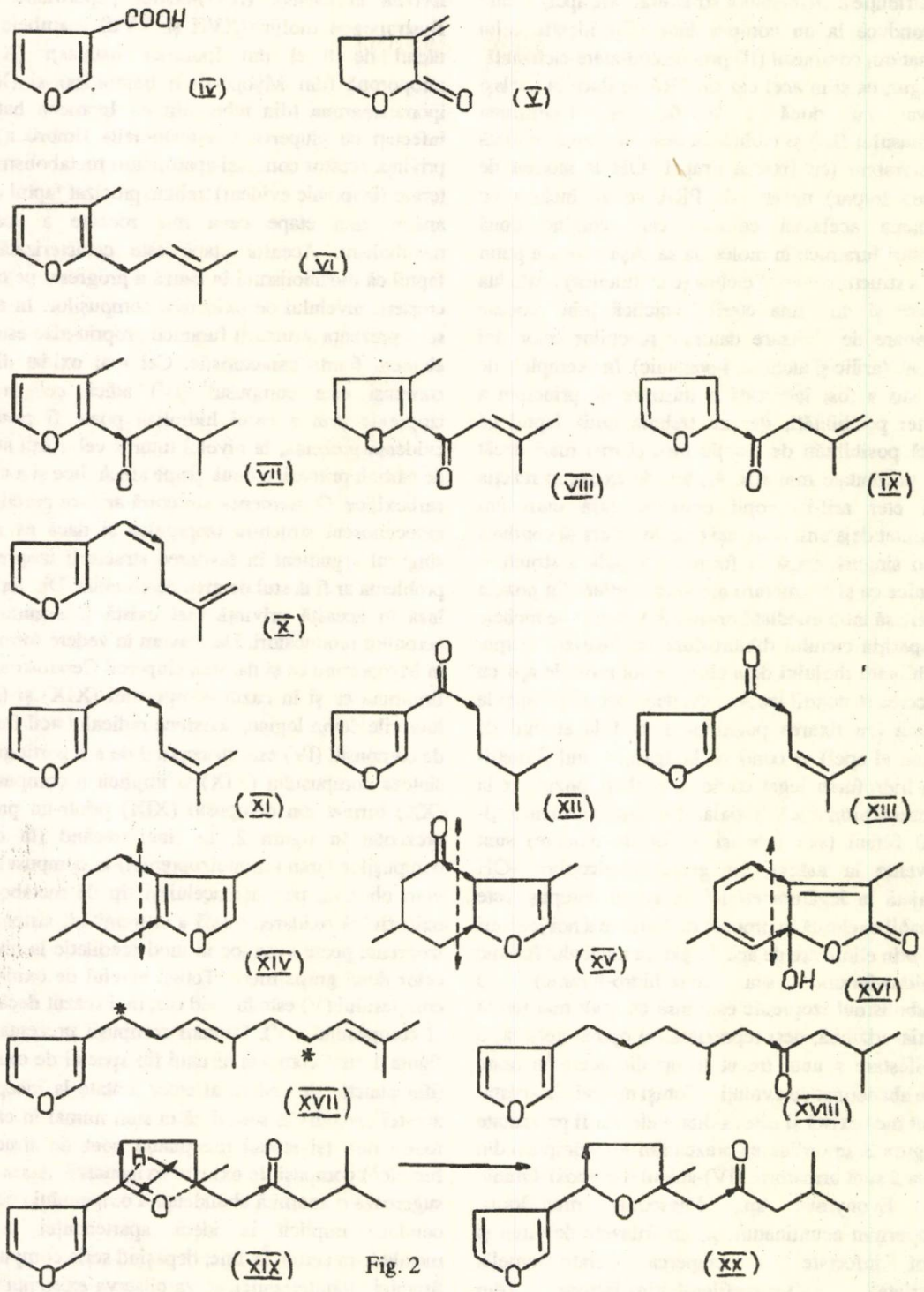


Fig. 2

Primul tip de asemenea compuşi este reprezentat de seria (VI)-(VII)-(VIII)-(IX) cu care extremitatea neramificată a celei de a doua unităţi izoprenice se leagă de ramificaţia angajată în structura ciclică furanică a primei unităţi. Dacă este vorba despre o legare prin acilare sau dacă este vorba despre oxidarea scheletului diizoprenic (înaintea sau în urma închiderii inelului furanic), pentru moment este mai greu de precizat. În orice caz apare ca foarte posibilă formarea unei structuri furanice (mai mult sau mai puţin saturate), prin condensarea grupei CO cu extremitatea liberă a celei de a doua unităţi izoprenice. Într-o asemenea situaţie ar apare două structuri furanice legate printr-o legătură α–α' şi având fiecare un substituent CH_3

în poziţia β(pe aceeaşi parte). Totuşi acest proces, deşi posibil, nu pare să fi avut încă loc în natură la acest tip de compuşi. Cel de al doileaa tip de compuşi furanici format pe schelet diizoprenic este reprezentat de seria (X) - (XI) - (XII) - (XIII) şi se caracterizează prin acelaşi tip de cuplaj al unităţilor izoprenice. Diferenţa constă în faptul că de această dată cea de a doua grupare izoprenică se leagă de gruparea metilică exociclică adică de acea grupare metil a primei unităţi izoprenice care nu este angajată în formarea structurii furanice. Compuşii (X) şi (XI) sunt (cu excepţia inelului furanic) compuşi neoxigenaţi, în timp ce următorii doi, adică (XII) şi (XIII) sunt ca şi în cazul primului tip, compuşi oxigenaţi care din acest motiv şi ridică acelaşi tip de probleme (atât asupra eventualei lor formări acilante, cât şi asupra unui posibil proces de ciclizare cu formarea unei noi structuri furanice, care însă ar fi în poziţia β a primeia şi ar avea de cealaltă parte în poziţia α două grupe metil, fapt care ar exclude posibilitatea formării unei legături duble în acel loc). În fine, cel de al treilea tip de compuşi furanici cu structură diizoprenică este format tot dintr-un schelet în care iniţial cele două unităţi se leagă în modul cunoscut, numai că în această situaţie furanică devine structura celei de a doua unităţi izoprenice. Acest tip este reprezentat de seria (XIV)-(XV)-(XVI) şi are particularitatea că prima unitate izoprenică mai realizează încă o legătură cu structura furanică (în poziţia β a acesteia) închizând o structură ciclohexenică, ciclohexenică sau ciclohexadienică (ce se doreşte chiar benzenică, la un moment dat). Această legătură specială a fost reprezentată în figura 2 printr-o săgeată amficefală ale cărei vârfuri indică locul în care se reunesc cele două extremităţi ale unităţilor izoprenice. De asemenea, în figura 2 cele două unităţi izoprenice sunt separate prin două săgeţi punctate, drepte, amficefale. În privinţa acestui ultim tip se impune observaţia că este foarte evidentă apariţia unui metabolism oxidativ(în mod particular deosebit de oxigenant). Astfel, în cazul compusului (XVI) structura include reacţia reciprocă a două grupe foarte oxigenate (o grupă cetonică şi una carboxilică) a căror regenerare în forma lor iniţială este vizibilă printr-un proces de izomerizare prototropă reprezentată în figură prin săgeata curbă care indică sensul migraţiei atomului de hidrogen. În legătură cu această izomerizare atragem atenţia asupra faptului că ea va conduce la formarea unei structuri de tipul compuşilor orto-chiono-metanici. Dar asupra acestui proces, ca şi asupra altora legate de el se va reveni. Deosebit de importantă în această serie de compuşi este structura (XV) care poate fi socotită, ca grad de oxidare, exact cu un pas în urma structurii (XVI) având în vedere că acolo unde în structura (XVI) este o grupare cetonică, în structura (XV) este o grupare alcoolică secundară, iar acolo unde în structura (XVI) este o grupare -COOH, în structura (XV) este o grupare -CHO (în formă enol-eterică). Dar importanţa acestei structuri ţine mai mult din considerente de biochimie taxonomică, deaorece acest compus este sintetizat de un taxon (Evodia) deja cunoscut pentru sinteza unui număr de eteri izoprenici, care însă aparţin metabolismului cuaternar (C,H,O,N). Putem afirma că ne găsim în prezenţa unui moment foarte important din punct de vedere al evoluţiei metabolice a unui texon - trecerea de la metabolismul izoprenic ternar la metabolismul izoprenic cuaternar. De asemenea, putem remarca abandonarea unei forme de metabolism izoprenic ternar de un tip mai vechi (biciclic condensat) în favoarea unui metabolism izoprenic în care accentul se deplasează în favoarea metabolismului aromatic, determinând, în consecinţă, trecerea metabolismului izoprenic în plan secundar şi oricum evoluând într-un sens mult mai simplu. Revenind însă la întregul tip de structură, să-l numim în mod generic "benzo furanic", şi în legătură cu observaţia că este vorba de compuşi rezultaţi dintr-un metabolism oxidativ, se poate face chiar o precizare asupra punctului de plecare al sintezei precursorului acestor compuşi. Examinarea structurii acestor compuşi conduce din nou la un compus diterpenoidic a cărui implicare (ca model de reacţie) în formarea structurii furanice a mai fost observată. Este vorba despre pulegonă şi izopulegonă. Dacă se va considera compusul (XIV) - mento-furanul (prezent şi el în uleiul eteric de Mentha pulegium, ca şi pulegona) se va observa că deschiderea hidrolitică a inelului furanic va genera două grupe enolice, una la nucleul metil-ciclohexanic, care prin izomerizare va deveni gruparea cetonică ciclohexanonică şi una la atomul de carbon terminal al catenei izopropilice. Dacă legătura dublă va migra între cei doi atomi de carbon terţiari, compusul format nu va fi altceva decât o hidroxi-pulagonă. În privinţa compusului (XV), urmând acelaşi raţionament, care ţine cont de natura scheletului hidrocarbonat, se poate observa că migrarea legăturii duble pe latura comună a celor două cicluri, urmată de scindarea hidrolitică (şi evident formarea grupării cetonice) şi migrarea între cei doi atomi de carbon terţiari a legăturii duble formate prin deshidratarea grupei hidroximetil, va conduce exact la structura pulegonei. Desigur, nici rămânerea în cadrul structurii izopulegonice nu poate fi exclusă (dar oricum izomerizarea pulegonă↔izopulegonă

rămâne un fapt comun). În lumina acestor consideraţii tindem să apreciem că în cazul acestui tip de structură izopreno-furanică, formarea structurii furanice este un proces ulterior formării structurii 1-metil, 4-izopropil-ciclo-hexanice (structură extrem de frecventă în natură). În raport cu această posibiliate facem constatarea că procesul invers este imposibil. Cu alte cuvinte, dacă se vor considera structurile de tipul rosen-oxidului (VI) sau de tipul clausenului (X), se va constata că formarea unor structuri ciclohexanice de tipul pulegonei este exclusă, dar în schimb ar fi posibilă apariţia unor structuri ciclohexanonice cu substituţie dimetilică la unul din atomii de carbon ciclohexanici. O asemenea situaţie (situaţia dimetilică) este întâlnită destul de frecvent în anumite linii ale metabolismului poliizoprenic ciclizant (structuri fenantrenice). Neproducerea unui asemenea proces pledează în favoarea ideii că procesele formării structurilor benzo-furanice se plasează mai spre începutul metabolismului izoprenic (i.e. în zona di- şi tri-izoprenică). Aşa cum rosen-oxidul şi clausenul sunt compuşi diizoprenici (aceasta este părerea noastră pe care o susţinem şi pentru care ne asumăm în mod ferm atât paternitatea cât şi răspunderea), clausenul printr-o foarte uşoară izomerizare (migrarea legăturii duble, având chiar structura tipică pentru cea de a doua unitate izoprenică), tot astfel şi compusul (XVII) este deosebit de important pentru faptul că cele două unităţi izoprenice care urmează structurii furanice au exact structura din compuşii poliizoprenici. În ceea ce priveşte compusul (XVIII), să remarcăm amănuntul interesant că absenţa legăturilor duble (hidrogenare) şi prezenţa grupei CO (oxidare oxigenantă) face din acest compus un fel de echivalent al compusului (XVII), căci grupa CO este prin hidratare, echivalentă a două grupe alcoolice OH. Dacă una rămâne pe loc, iar alta migrează în poziţia convenabilă, va apare un diol prin a cărui deshidratare dublă se va forma chiar compusul (XVII). Pentru compusul (XIX) putem afirma că el poate fi considerat precursorul compusului (XX) printr-un proces care este redat în figura 2. În orice caz structura dicetonică a catenei ridică problema interesantă a mecanismului oxidativ al formării acestei catene. Credem că este vorba despre un proces oxidativ în poziţia alilică urmat de unul hidrogenant al legăturilor duble. În figura 2 cele două poziţii alilice din structura compusului (XVII) au fost marcate prin asteriscuri. Este interesant că în primul caz sistemul a ales poziţia alilică în raport cu legătura izoprenică din structura furanică, deşi alături era poziţia alilică a celei de a doua unităţi izoprenice. Această alegere (căci este vorba despre un act opţional) poate fi explicată ca fiind începutul procesului de închidere a celei de a doua structuri furanice. Despre închiderea unui ultim ciclu furanic, în structura compusului (XX), printr-un proces analog trecerii de la compusul (XIX) la compusul (XX) credem că nu se poate vorbi cu prea multe şanse de a descrie un proces posibil deoarece reactivitatea atomului de hidrogen al grupei metil nu se ridică la nivelul reactivităţii atomului de hidrogen al unui atom de carbon terţiar. În considerarea originii oxidative a acestor compuşi trebuie ţinut seama de faptul că atât pentru compusul (IV) cât şi pentru compusul (XX), de exemplu, un element comun îl constituie, ca biosistem de bază, ciuperca Ceratostomella fimbriata, care poate fi răspunzătoare în egală masură şi de procesul trecerii (XIX)—>(XX). Oricum, înclinaţia anumitor ciuperci pentru metabolismul ligninic nu este o raritate, în această privinţă Merulius lacrimans fiind exemplul clasic. Din studiul metabolismului unor asemenea ciuperci a rezultat concluzia caracterului oxidativ al acestui tip de metabolism (distrugerea structurii tridimensionale a ligninei decurgând în aceste condiţiuni cu participarea unor peroxidaze şi fenol-oxidaze foarte caracteristice şi acţionând într-un secvenţialism de asemenea foarte specific). Formarea structurilor furanice pe scheletul izoprenic, (sau cum le numim noi structuri izopreno-furanice) prezintă caracteristica deosebit de specifică de a implica un grad foarte ridicat de oxidare a extrimităţilor unităţilor izoprenice. Dacă în cazul structurilor tetrahidro-furanice problema nu este deosebită, ea putând fi privită ca o adiţie a apei la cele două legături ale sistemului dienic după schema: atomii de hidrogen în poziţiile 2 şi 3 iar atomul de oxigen în poziţiile 1 şi 4, totuşi în cazul formării structurii furanice propriu-zise procesul oxidativ este deosebit de evident. Acest lucru se poate demonstra foarte uşor prin scindarea hidrolitică a legăturii eterice care va conduce la o dialdehidă (metil-succinică). Această recizare este deosebit de utilă în contextul considerării unor structuri furanice care interferă de o manieră interesantă cu formarea izoprenică a unor compuşi analogi. Aceste situaţii sunt prezentate în figura 3. În ordinea prezentării lor compuşii naturali din figura 3 sunt: (XXI)-β-metilpirolina (din Piper nigrum); (XXI)-schitantina, (XXIII)-hidroxi schitantina şi (XXIV)-dihidroschiantina (toate trei din Skytanthus acutus) (XXV)-actinidina (din Actinidia polygama); (XXVI)-tecostanina şi (XXXVII)- tecomanina (ambele din Tecoma stans) şi (XXVIII)-nufaramina, (XXIX)-dezoxinufaramina şi (XXX)-nufaridina (toate trei din Nuphar japonicum). Această grupă de compuşi ilustrează trecerea de la metabolismul izoprenic ternar al azotului (C,H,N) la

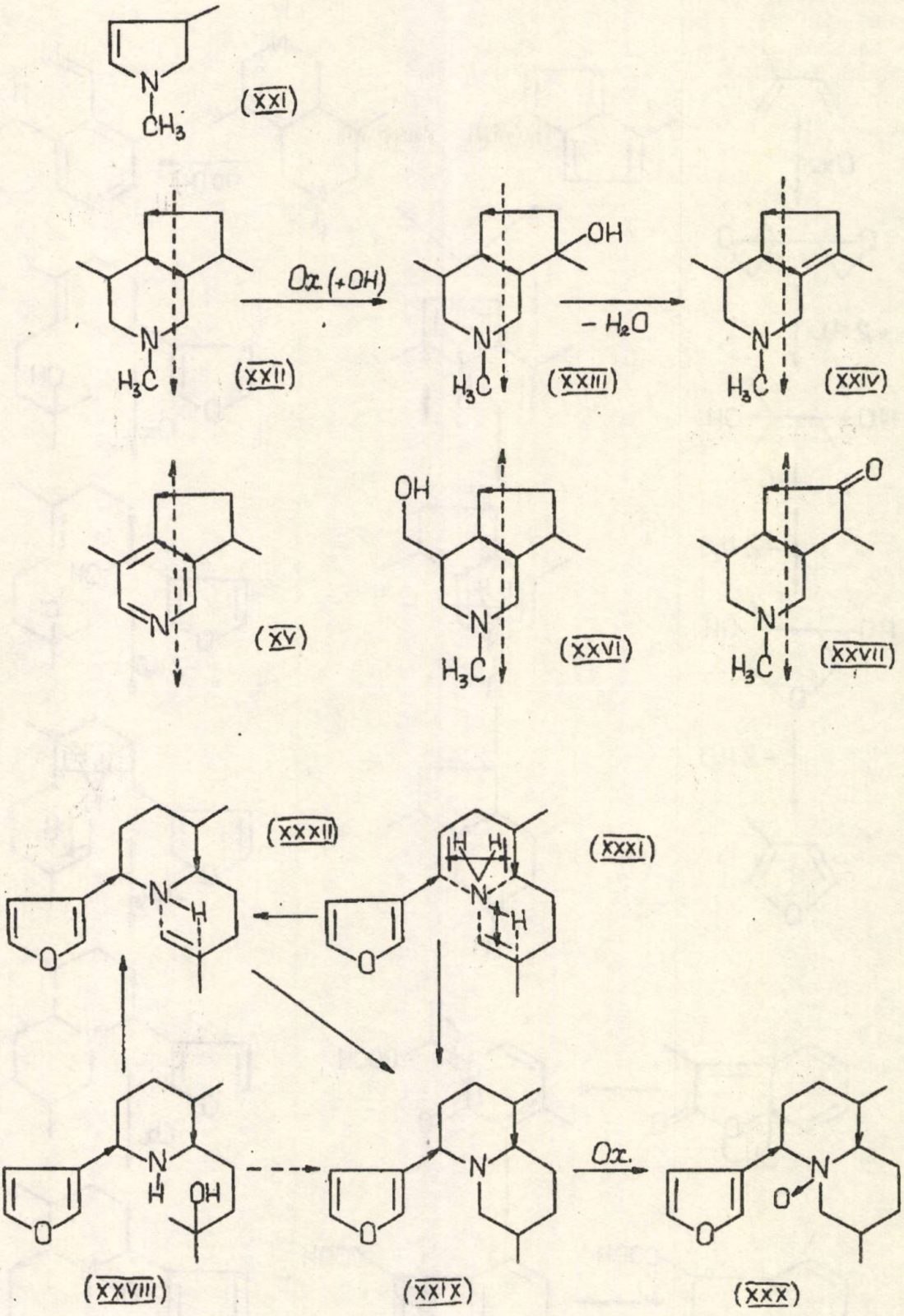

(XXI)
Ox.(+OH)
(XXII)
OH
(XXIII)
- H2O
(XXIV)
(XV)
OH
(XXVI)
O
(XXVII)
(XXXII)
(XXXI)
(XXVIII)
(XXIX)
Ox.
(XXX)

Fig. 3.

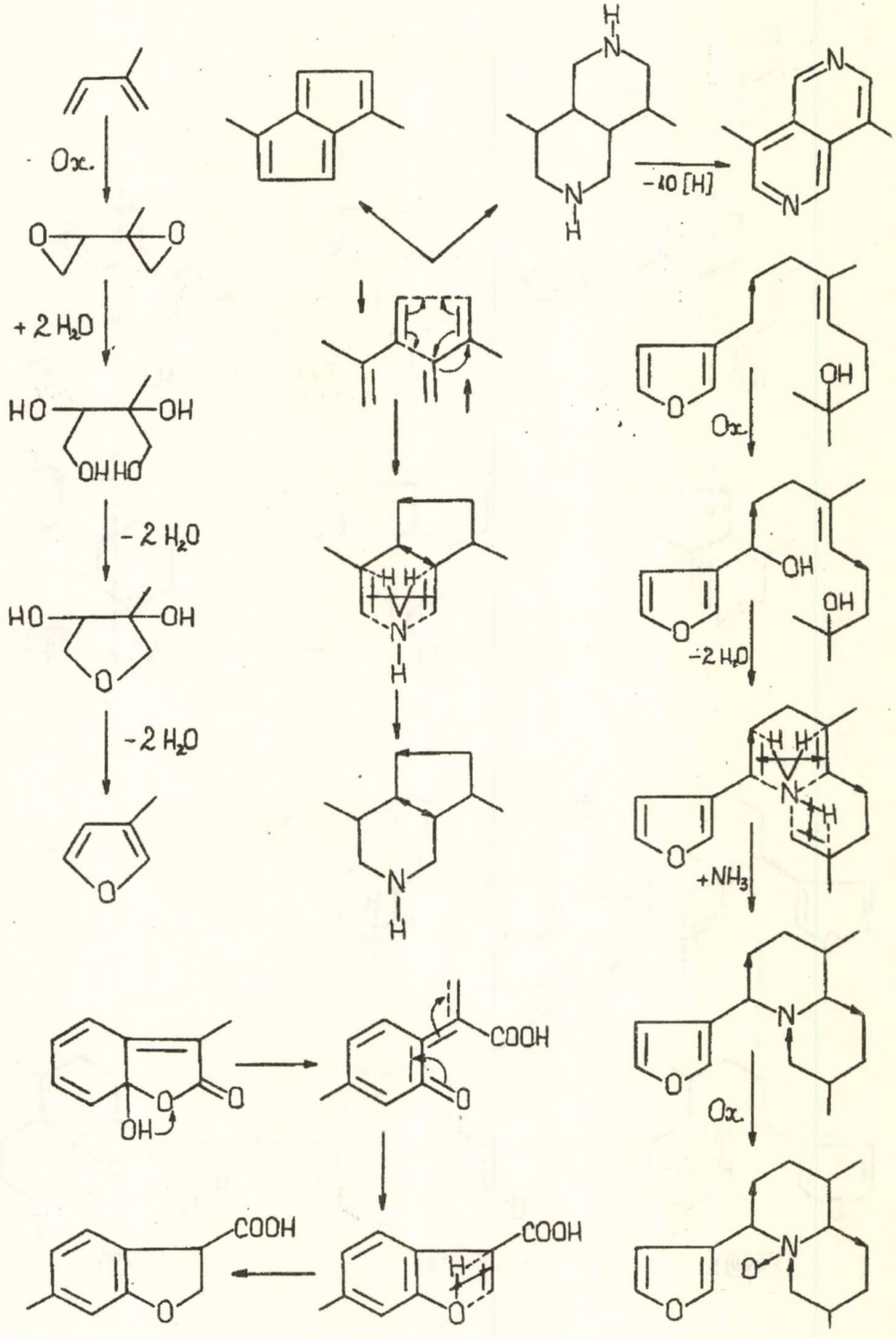


Fig. 4

metabolismul izoprenic (cuaternar al azotului (C,H,N,O) cu participarea în cazul derivaţilor triterpenici a structurii furanice propriu-zise. De remarcat faptul că în cazul compusului (XXII) se reia de data aceasta cu ajutorul NH_3 aceeaşi schemă de ciclizare a structurii izoprenice care s-a practicat în cazul furanului cu participarea H_2O. În cazul în speţă există şi un anumit proces de oxidare dehidrogenantă exprimat prin existenţa unei legături duble. În privinţa compusului (XXI) putem spune că el reeditează, la un nivel de oxidare cu mult mai jos (chiar foarte aproape de nivelul de bază al structurii de referinţă - izoprenul) schema de ciclizare furanică din compuşii (IV) şi (V) cu diferenţa evidentă că această ciclizare se face cu participarea amoniacului. În privinţa compuşilor diterpenici azotaţi: (XXII), (XXIII), (XXIV), (XV), (XVI) şi (XXVII) se poate observa diferenţa faţă de cazul derivaţilor furanici unde procesul "polimerizării" decurge linear. În acest caz, deşi iniţial unităţile izoprenice se leagă în mod normal (cap-la-coadă), în etapa următoare, de condensare ciclizantă, aceasta adoptă o structură antiparalelă, determinantă pentru structura compuşilor biciclici formaţi. Se poate observa în seria (XXII) (XXIII) (XXIV) existenţa unui proces oxidativ, însă foarte limitat (chiar drastic limitat, căci la un atom de carbon terţiar nici nu se poate mai mult decât o oxidrilare în condiţiile unui proces conservativ în raport cu stuctura scheletelui atomilor de carbon). Ceva mai mult, procesul este mai curând restaurator, deoarece gruparea OH este repede eliminată, seria revenind la metabolismul ternar, însă cu refacerea uneia din legăturile duble. S-ar putea spune chiar că acest demers oxidativ limitat ar fi având un sens strict restaurator astfel încât această scurtă cale metabolică să fie la limita trecerii între cele două metabolisme (ternar-cuaternar) şi anume într-un moment în care biosistemul oscilează. Aceleaşi considerente devin valabile şi pentru compuşii (XXVI) şi (XXVII) în cazul cărora procesul oxidativ restituie structurii diizoprenice condensate una şi respectiv două legături duble (pe calea unor deshidratări, evident). Cazul compusului (XV) este deja mult mai avansat pe calea oxidării (însă tot dehidrogenantă). Pentru a face mai clară schema de agregare a celor două unităţi izoprenice, în figura 3 cele două unităţi au fost separate prin săgeţi punctate amficefale drepte, iar legăturile de unire ale celor două unităţi este o săgeată simplă, iar pentru legătura care determină ciclizarea primară a fost folosită o săgeată amficefală (latura comună a celor două cicluri). În fine, pe linia aceluiaşi caracter formativ de sisteme policondensate se plasează sinteza compuşilor terpenici micşti în a căror structură intră atât structurile furanice cât şi cele azotate. Este cazul compuşilor (XXVIII), (XXIX) şi (XXX). După cum se poate observa aceşti compuşi ar fi derivaţii teoretici ai compuşilor (X) şi mai exact chiar (XVII). Înclinăm să credem că şi în această situaţie este vorba despre o cale metabolică de forma (XXVIII) (XXIX) (XXX). De altfel aspectele sintetice, inclusiv acestea sunt tratate în figura 4. Aşa cum se poate observa, în figura 4 se sugerează câteva din posibilităţile de sinteză ale unora dintre compuşii prezentaţi. Astfel, pentru formarea α-metil furanului este prezentată calea epoxidării totale urmată de hidroliză şi apoi de ciclizare şi finalmente de formarea legăturilor duble (tot pe calea eliminării apei). Frecvenţa procesului oxidativ epoxidant la izopren este un fapt comun. În privinţa compuşilor diterpenici azotaţi, aşa cum se poate constata, amplasamentul antiparalel al celor două catene explică felul în care se închide ciclul pentanic. Adiţia amoniacului (şi evident metilarea atomului de azot) definitivează structura schitantinei. Restul sunt procese de tip secundar şi nici un alt comentariu nu-şi mai are sensul asupra acestui subiect. Rămâne de reţinut, ca o curiozitate, faptul că dacă cele două schelete izoprenice s-ar combina conform schemei cu participarea a doi moli de NH_3 sau din contră fără participarea NH_3 ar apare un derivat biciclic diazotat sau unul de tip difulvenic (izomer cu dihidro-naftalina). Pentru sinteza nufaridinei compusul cheie rămâne un furan diizoprenilat care are o legătură dublă mai mult ca de obicei. Remarcabil, faptul că aşa cum sinteza începe cu un capăt al moleculei foarte oxidat (ciclul furanic), ea se încheie cu un proces oxidativ în cealaltă extremitate (formarea amin-oxidului). În fine am reţinut cazul acidului piperinic pentru a pune în evidenţă opţiunea -QM (orto-chino-metanică) a biosistemului în raport cu cealaltă posibilitate reprezentată de izomerul -carboxi-dihidro-benzofuranic. Atragem atenţia în mod special asupra acestui fapt dată fiind reactivitatea deosebită a stucturilor chino-metanice [4].

M. ZAMFIR

Bibliografia

1. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 11, 1993, p.1007
2. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 2, 1994, p.157
3. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 8, 1995, p. 778
4. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 11, 1994, p.1024

Cronică

PROPLANT '95

În zilele de 7-10 noiembrie 1995 a avut loc la Călimănești Simpozionul Internațional "Proplant", inaugurat în toamna anului 1994, aflat la cea de a treia ediție.

Această manifestare științifică bianuală, care are și scop comercial, este organizată de S.C. Oltchim S.A. Râmnicu Vâlcea împreună cu Institutul de Cercetări pentru Protecția Plantelor București sub înaltul patronaj al Academiei de Științe Agricole și Silvice "Gheorghe Ionescu Sișești".

Au participat peste 500 de specialiști care își desfășoară activitatea în: Ministerul Agriculturii - Direcția Plante Tehnice, precum și în institutele de cercetare și stațiunile de cercetare pentru protecția plantelor, pentru pesticide, pentru plante tehnice - Fundulea, pentru legumicultură și horticultură, SAI - Vidra, pentru viticultură și vinificație - Valea Călugărească, pentru pomicultură - Mărăcineni - Pitești, institute de cercetare și producție pentru cultura și industrializarea sfeclei de zahăr și a substanțelor dulci - Fundulea și de cercetare și producție a cartofului - Brașov.

De asemenea, au participat specialiști din Institutul de Igienă, Sănătate Publică, Servicii de Sănătate și de Conducere, București, specialiști de la Romcereal, de la Unisem și Semrom și sucursalele județene, de la Laboratorul Central de Carantină Fitosanitară, de la Inspectoratele județene de Protecția Plantelor și Carantină Fitosanitară, Patronatul Horticultorilor din România etc.

Au fost prezenți ziariști, redactori de la T.V., Viața Satului și de la posturile locale de radio și T.V. "Metronom" Vâlcea 1 și "Etalon".

Tematica simpozionului s-a axat pe probleme referitoare la noutățile în domeniul protecției plantelor, tehnici și tehnologii de combatere a bolilor, dăunătorilor și buruienilor din diverse culturi și la evoluția domeniului protecției plantelor în viitor.

Lucrările simpozionului au fost deschise de inginer Constantin Roibu, director general la S.C. Oltchim S.A. Rîmnicu Vîlcea, care a prezentat importanța acestei manifestări în contextul economiei actuale și a urat bun venit participanților. În continuare oficialitățile locale reprezentate prin Iulian Comănescu - prefect și Ion Lăzărescu - primar, au apreciat inițiativa S.C. Oltchim de a organiza și găzdui astfel de manifestări științifice. Ministerul Agriculturii - Direcția Protecția Plantelor a fost reprezentată de ing. Gheorghe Tănase, care a salutat pe participanți, iar în alocuțiunea sa a prezentat situația actuală a agriculturii și a menționat care sunt ultimele măsuri luate de minister pentru a sprijini acest domeniu de importanță națională.

În deschiderea lucrărilor a mai luat cuvântul prof.dr.doc. Constantin Horia Iliescu - director general la Institutul de Cercetări pentru Protecția Plantelor.

Tot în ședința de deschidere, ing. Tudorel Baicu de la același institut a prezentat lucrarea "Tendințe și probleme actuale în domeniul protecției plantelor".

În continuare lucrările științifice, circa 80, au fost prezentate sub formă de conferințe, comunicări științifice și postere. Comunicările, având un înalt nivel științific, s-au bucurat de o prezență masivă în sală a participanților și au stârnit discuții interesante.

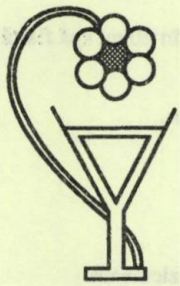
Cu ocazia simpozionului a fost organizată și o expoziție la care au participat firme din țară și străinătate. Se menționează prezența firmelor - AECTRA - DU PONT, AGROVET S.A. - AGREVO, BASF, BRIMEX AGRO S.R.L., CYANAMID, DOW ELANCO, ECOCHEM S.R.L., MAKHTESHIM AGAN, MITSUBISHI Corporation, MONSANTO Europe S.A., OLTCHIM S.A., RHONE - POULENC, SINTOR S.A., SUMITOMI Corporation, UCT, UNIROYAL CHEMICAL, UNISEM.

În programul simpozionului au fost incluse și conferințe de prezentare comercială a firmelor participante. Se menționează, de asemenea, modul de prezentare a expoziției organizată cu această ocazie.

Din modul în care s-au desfășurat lucrările și din discuția interesantă se consideră că Simpozionul și-a atins scopul pe care și l-a propus, constituind un schimb de idei și, în același timp, de cunoaștere reciprocă a preocupărilor pe care le au specialiștii din acest domeniu.

NELIA MIHĂILĂ

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă oferă pentru sanătatea Dvs din Farmacia Domnului:

Extracte variate din plante medicinale din cultură şi floră spontană, de uz cosmetic şi farmaceutic
Medicamente: Anghirol, Fitodiab, Neuromion, Chelstop
Săpun moale, lichid destinat protecţiei epidermei
Oţet alimentar vitaminizant

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Gălbenelele în tratamente fitoterapeutice

Gălbenelele, datorită principiilor active conţinute, au o acţiune farmacologică caracterizată, în principal, prin următoarele efecte: cicatrizante; antiinflamatoare; coleretice-colagoge; calmante; antitrichomonazice; emoliente.

Ca urmare, conform literaturii de specialitate [1-15] sunt utilizate în realizarea unei serii de formule fitoterapeutice, simple sau complexe, care îşi aduc aportul în tratarea diferitelor boli.

Formule simple

1 - Ulcer gastroduodenal şi gastrită hiperacidă

a) infuzie obţinută din 1-2 linguriţe de flori (fără receptacol) la o cană de apă;
- se beau 2-3 căni pe zi, din care una pe stomacul gol, iar restul înaintea meselor

b) tinctură farmaceutică;
- se iau câte 20 picături, de 3 ori pe zi.

Participă la calmarea durerilor şi cicatrizarea leziunilor mucoasei şi a celor cutanate.

2 - Colicistită şi dischinezie biliară

- infuzie obţinută din 2 linguriţe de flori la o cană de apă;
- se bea în cursul unei zile, fracţionat, de preferinţă pe stomacul gol şi între mesele principale.

Contribuie la reducerea durerilor şi reglarea producerii şi evacuării bilei în intestin, datorită acţiunii antiinflamatoare, sedative, coleretice şi colagoge.

3 - Hepatită acută

a) infuzie obţinută din o linguriţă cu vârf de plantă (flori, frunze, tulpină) la o cană de apă clocotită;
- se beau 3 căni pe zi, porţionat (aproximativ o lingură la fiecare sfert de oră).

De precizat că pe lângă efectele arătate la pct. 2, infuzia de gălbenele are şi o acţiune depurativă.

b) băi - decoct obţinut din 150 g flori care se pun la fiert şi după ce dă în clocot se lasă în continuare la fierbere mai domoală timp de 30 min;
- se fac băi calde până la genunchi.

Procedura este recomandată de medicina tradiţională.

4 - Rectocolită ulcerohemoragică şi hemoroizi

- tinctură farmaceutică obţinută din flori fără receptacul;
- se iau câte 20 picături, de 3 ori pe zi, înaintea meselor.

Se utilizează la vindecarea inflamaţiilor şi ulceraţiilor, la calmarea durerilor, având şi calitatea de a inhiba dezvoltarea stafilococului, E, coli şi Candidaalbicans.

5 - Toxiinfecţii alimentare

- tinctură farmaceutică obţinută din flori fără receptacul;
- se iau câte 10 picături, din 2 în 2 ore.

Are un efect favorabil datorită acţiunii antibiotice, antiinflamatoare şi decongestivă a mucoaselor, de calmare a durerilor.

6 - Amigdalită cronică

a) infuzie obținută din 30 g flori la o cană de apă
- se face gargară de 3 ori pe zi;

b) tinctură farmaceutică obținută din flori fără receptacul, din care 30 picături se diluează în 20 ml apă fiartă și răcită;
- se face gargară de 3 ori pe zi.

Acțiune favorabilă, prin calitatea de inhibare a stafilococului aureu și a Candidei albicans.

7 - Zona Zoster

a) infuzie obținută din 20 g flori la o cană de apă;
- se fac tamponări locale;

b) tinctură farmaceutică;
- se iau 10 picături de 3 ori pe zi, concomitent cu tamponările locale cu infuzie.

Are un rol de calmare a durerilor, antiiflamator și de participare la cicatrizarea erupției veziculoase.

8 - Nevralgia de Trigemen

- sucul obținut din o plantă întreagă se amestecă cu un litru de vin;
- se folosește sub formă de comprese pe partea dureroasă.

9 - Orgeletul (infecție stafilococică a glandelor de la marginea pleoapelor).

- tinctura farmaceutică din care:

a) pentru uz intern, se iau câte 10 picături de 3 ori pe zi;

b) pentru uz extern, se iau 5 ml tinctură care se diluează cu 25 ml apă fiartă și răcită;
- se fac spălături, tamponări și se aplică comprese.

Are acțiune calmantă și antibiotică - antistafilococică.

10 - Vaginită, leucoree, Trichomonas vaginalis

a) infuzie, obținută din 2 linguri flori la o cană de apă, care se diluează la 1 l apă fiartă și răcită;
- se fac 2 spălături vaginale sau irigații pe zi, de fiecare dată utilizând-se cantitatea de 1 l.

b) tinctură farmaceutică obținută din flori, din care se iau 10 ml și se diluează la 500 ml apă fiartă și răcită;
- se fac spălături sau irigații zilnic.

Datorită proprietăților pe care le are (amtinflamatorie, antibiotică, cicatrizantă și antitricomonazică) se recomandă în:

11. Metrite ulcerate și metroanexite

- infuzia obținută din 2 linguriță de flori la o cană de apă.
- se beau 2-3 căni pe zi.

Aduce o calmare a durerilor, participând la vindecarea inflamațiilor uterului și anexelor.

12. Reglare ciclu menstrual și dismenoree (dureri menstruale)

a) infuzie obținută din 2 linguriță de flori la o cană de apă.
- se bea în cursul unei zile;

b) tinctură farmaceutică obținută din flori.
- se iau câte 30 picături de 3 ori pe zi.

Calmează durerile și contribuie la reglarea ciclului menstrual.

Tratamentul se face cu o săptămână înaintea apariției ciclului menstrual.

13 - Cervicită (inflamarea colului uterin)

- infuzie obținută din 10 g flori la 100 ml apă; se fac 2 spălături vaginale pe zi. Are efect cicatrizant al mucoaselor și bacteriostatic.

14 - Acnee, arsuri, eczeme, degerături

a) infuzie obișnuită din 15-30 g flori la 1 l de apă;

b) tinctură farmaceutică, din care se iau 10 ml și se diluează la 100 ml apă fiartă și răcită.

După caz se fac băi locale, spălături, comprese sau cataplasme.

Pentru eczeme, concomitent cu tratamentul extern, se iau și 10-20 picături tinctură farmaceutică cu o oră înainte de mese.

15 - Răni greu vindecabile

a) infuzie obținută din 2 linguri flori la o cană de apă;

b) tinctură, utilizată ca la pct. 14.

Se fac băi locale, cataplasme, badijonări și comprese, după caz.

În cazurile prevăzute la pct. 13 și 14, pe lângă efectele de calmant, antiinflamator și antibiotic, principiile active conținute, au calitatea de a stimula circulația sângelui la nivelul țesuturilor, grăbind cicatrizarea.

16 - Varice, ulcer varicos, leziuni ulceroase ale sânului, chiar dacă sunt maligne, se recomandă:

- alifie obținută din 4 mâini pline de gălbenele (tulpini, frunze și flori) care se taie mărunt și se introduc în 500 g untură de porc fierbinte și se mai lasă puțin pe foc amestecându-se continuu. Se ia de pe foc, se acoperă și se lasă 24 h, după care se încălzește și se filtrează prin tifon în vase curate;
- se aplică prin ungere sau se întinde pe o bucată de pânză, astfel ca aceasta să fie bine acoperită cu alifie.

(Va urma)

INDEX ALFABETIC DE SUBIECTE PE ANUL 1995

A

Acetat de amoniu, vezi Condensare
Acetat de etil, separarea compușilor din ~ 6,594
Acetat de plumb, purificarea ~ prin topire zonară, *11*, 1001
N-acetil-D,L-fenilalanina, *7*, 643
Acid 2-cloroetilfosfonic, sinteză, *2*, 117
Acid 2-etilhexanoic, sinteza clorurii ~ de înaltă puritate, *4*, 391
Acizi dicarboxilici alifatici, valorificarea unor amestecuri de ~, *6*, 522; *8*, 725
Acizi naftenici sintetici prin oxidarea catalitică a unui petrol greu, *7*, 701
Acoperiri anticorozive, comportarea în sistemul feroviar, *2*, 166
Adsorbția prin presiune oscilantă (PSA), *8*, 756
Aeratoare mecanice, performanțe energetice, 3, 283
n-Alcani, studiul mecanismului de reacție în procesul de oxidare a ~, *6*, 526
Alcool amilic, oxidare anodică pe electrozi de platină lucioasă și dioxid de plumb, *4*, 352
Alcool tetrahidrofurfurilic, oxidarea anodică pe electrozi de platină lucioasă și dioxid de plumb, *1*, 44
Aluminosilicați, analiza chimică a ~, *10*, 936
Aminoacilaza, catalizator pentru hidroliza N-acetil-D,L-fenilalaninei, *7*, 643
2-Amino-benzotiazol-6-sulfonamide, *10*, 881
Amestecare, fenomene de transfer în vase cu amestecare, *6*, 547
Amestecuri lichide omogene apă-component organic, *6*, 591
Aminoacizi liberi din extracte de plante, separare și identificare prin cromatografie pe strat subțire, *6*, 581
Amoniac, vezi Condensare
Analiza chimică anorganică, sorbenți complexanți în ~, *10*, 920
Analiză chimică, anioni complecși ai cromului (III) în ~, *1*, 70
p-Anisidina, oxidarea ~, *4*, 317
Anticorosive, materiale ~ rezistente în medii industriale, *1*, 76
Antracen, aspecte privind reacția de fotodimerizare a ~ *12*, 1058
Ape reziduale rezultate din procesele de nichelare prin schimb ionic, *10*, 944
Ape uzate cu conținut ridicat în hidrogen sulfurat și sulfuri din complexe petrochimice, *1*, 80
Ape uzate, determinarea potențiometrică a ionilor de cianură din ~, *5*, 485
Ape reziduale, recuperarea ionilor de uranil din ~ cu ajutorul colectorilor microbiologici, *11*, 1035
Arderea în straturi granulare, *11*, 1005
Atomizoare, *5*, 461
Azotat de calciu, vezi Azotat de potasiu, *11*, 994
Azotat de amoniu, efectul antiaglomerant, al aminelor terțiare asupra ~ și nitrocalcarului, *10*, 912
Azotat de potasiu, obținere din azotat de calciu, *11*, 994

B

Benzimidazol, sinteza unor derivați ai ~, *4*, 330
Benzoat de sitosteril, derivați, *9*, 817; *11*, 985
Bilanțuri de masă și energie în analiza proceselor de biosinteză, *6*, 659
Biocataliza în medii neapoase, fundamentare teoretică și practică, *7*, 633
Biologie, vezi Lichide magnetice
Biosenzori, *12*, 1096
Biosinteză, aspecte privind bilanțul entropiei în procese de ~, *8*, 735
Bioxid de carbon, separare din amestecul de gaze N_2-CH_4-CO_2, *4*, 344
Bioxid de sulf, oxidare, *7*, 703
Bismut, determinare sub formă de hexatiocianatocromat, *1*, 70
Bitumuri, emulsii cationice de ~, *10*, 968
Brofimen, determinare, *5*, 472

C

Calcone, *1*, 25
Carbencilina, purificarea ~ prin extracție lichid-lichid, *8*, 722
Catalizatori bimetalici, caracterizare, *9*, 822
Catalizatori tip ZSM-5, vezi Etanol și cinetice
Catalitică, arderea ~ la temperatură joasă a amestecurilor stoichiometrice, *5*, 448
N-ciclohexilbenztiazilsulfenamida, sinteză, *4*, 325
Cinetica procesului de reducere catalitică a dioxidului de sulf cu oxid de carbon, *1*, 57
Cinetice, studii ~ ale conversiei etanolului la hidrocarburi din clasa benzinelor, *3*, 214
Cinetice, studiul ~, al schimbului ionic în sistemul Cu^{2+}-zeolit natural, *12*, 1070
Chemiluminescență, determinarea prin ~ a prezenței microcantităților de substanțe toxice de luptă neuroparalitice, *12*, 1104
o-Clorbenzilidenmalononitril, studii privind identificarea și dozarea prin chemiluminescență a ~, *6*, 585
Cocaină, cercetări privind amprenta chimică a probelor de ~, *9*, 855
Cocs, evaluarea depunerii ~ la piroliza unor produse petroliere, 10, 888
Cocsare, vezi Reziduu de cracare termică
Coloană de distilare discontinuă, calculul numărului minim de talere, *6*, 565
Coloranți triarilmetanici și diazometinici derivați de la 5-formilvanilină, *4*, 321
Combinații complexe ale Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} și Cu^{2+} cu metilantranilamida, *5*, 455
Complecși de Co(II) cu liganzi, vezi *p*H optim de formare
Complecși de Co(II) cu liganzi heteropoliwolframici lacunari și atomi adenzi, *5*, 445; *10*, 902
Complecși metalici cu liganzi din clasa hidrazonelor, *1*, 40
Complecși micști de Cu(II) și Ni(II), *8*, 765
Compuși organici, vezi Reactor electrochimic
Compuși organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil, *8*, 730; *11*, 977
Condensarea amoniacului, hidrazinei și acetatului de amoniu cu difenilalcandionele, *9*, 811
Conductibilitatea ionică și electronică, vezi Energia de activare
Copolimeri CO_2-epoxizi, *7*, 615
Copolimeri ai dioxidului de carbon, *9*, 787
Coroziune, inhibitori de ~ pentru medii de lucru cu acid sulfuric 10-17%, *7*, 687
Coroziunea oțelului carbon în soluții acide, *2*, 173
Coroziunea sistemelor metalice, metode neconvenționale utilizate pentru măsurarea vitezei de ~, *11*, 1029
Coroziunea sulfurică a preîncălzitoarelor de aer, *8*, 773
Cosmetice, caracterizarea produselor ~, *4*, 379
Cristale lichide, vezi Benzoat de sitosteril
Cromare dură, cercetări privind procesul electrochimic de ~, *2*, 161
Cromatografie gaz-lichid, determinarea β-hidroxi-metiltereftalatului și bis (β-hidroxietil)-tereftalatului prin ~, *11*, 1026
Cromatografia de lichide, separarea și determinarea unor cationi din grupa metalelor tranziționale și a metalelor platinice, *5*, 478
Cromatografie pe strat subțire, separarea și identificarea aminoacizilor liberi prin ~, *6*, 581
Cromit de cupru (II), reducere cu hidrogen, *2*, 147
Cu(II), combinații complexe ale ~, *10*, 907
Cu(II), separarea prin flotație a ~, *8*, 746
Cu(II), senzori electrochimici pentru determinarea potențiometrică a ~ și Ni(II), *10*, 929

D

4-(N,N-dietilamino) anilina (CD-1), detecție de fenoli, *10*, 933
Difenilalcandione, vezi Condensare
Dioxid de sulf, reducere catalitică cu oxid de carbon, *1*, 57

E

Electrochimice, influența peliculelor organice asupra comportării ~ a suportului metalic, *6*, 576
Electrod picător de mercur, studiul reducerii Se^{4+} pe ~, *11*, 1017
Electrozi de platină lucioasă și dioxid de plumb, *1*, 44
Energia de activare, criteriu de apreciere a mobilității ionilor unor combinații anorganice, *7*, 647
Energie, o soluție informatică pentru dispecerizarea ~, *12*, 1085
Entropie, vezi Biosinteză
Epurare biochimică, vezi Ape uzate
Eriochrom negru T, vezi Toriu
Etanol, studii cinetice ale conversiei ~ la hidrocarburi din clasa benzinelor, *3*, 214
Etenă, posibilități de eliminare a ~ din amestecuri de gaze poluante, *4*, 335
Etilenă, polimerizare la presiuni înalte, *3*, 225
Etilxantogenatul de sodiu, oxidarea electrochimică a ~, *9*, 834
Exergie, vezi Sisteme deschise
EXSEPL, vezi Inteligența artificială

F

Fenoli, detecția ~ separați prin cromatografie pe strat subțire, *10*, 933
Fenilciclohexan, oxidarea ~ la hidroperoxid în prezența acetilacetonatului de cobalt, *9*, 802
Flotația minereurilor, vezi Etilxantogenatul de sodiu
Flotație, vezi Cu(II)
Fluide nenewtoniene în recipiente sferice, timpul de amestecare a ~, *11*, 1014
Fluide pure, ecuații cubice de stare pentru ~, *9*, 822
Fluorescență de raze X (FRX), vezi Aluminosilicați
Fosfați organici, inhibitori de coroziune pentru protecția temporară a oțelului carbon, *7*, 695
Formaldehidă, sinteză, *2*, 122
o-Formil-p-α-cumilfenol, sinteza și studiul structurii unor calcone derivate, *1*, 25
5-Formilvanilină, derivați funcționali, *1*, 13; *4*, 321

G

Gaze poluante, vezi Etenă

H

Heliu, separarea ~ și neonului din aer, *9*, 839
Hidrazină, vezi Condensare

I

Indiu de înaltă puritate, determinarea unor impurități metalice în ~, *8*, 769
Inginerie chimică, aspecte privind jetul de lichid plonjat, *12*, 1088
Inginerie chimică, "Catalytic Batch Process", *3*, 200
Inginerie chimică, integrarea proceselor de la economie de energie la concepție sistematică, *3*, 232
Instalație criogenică de refrigerare de tip Claude, *6*, 540
Inteligență artificială, considerente din punct de vedere al ~, *12*, 1078
Izooctan, descompunere termică, *5*, 426

Î

Înlocuitori de sânge - emulsii pe bază de compuși organici fluorurați, *9*, 795

L

Lichide magnetice, fenomene interfaciale în stabilizarea ~, *10*, 898
Lichide magnetice, utilizarea ~ în medicină și biologie, *8*, 719
Liganzi din clasa hidrazonelor, *1*, 40

M

Magneziu, aliaje de ~, *12*, 1117
Management tehnologic al unei instalații continue de sulfonare - sulfatare cu SO_3 a alchilaților, *1*, 33
Matematică, regresie robustă și rezistență ponderată, *7*, 674
Matematică, rezolvarea modelului ~ al reactoarelor cu catalizator, *3*, 207
Mecanice, relație generalizată pentru calculul la oboseală a materialelor, *3*, 308
Mecanice, determinări reometrice la eforturi de forfecare mici, *3*, 298
Medicină, vezi Lichide magnetice
Metanol, procesul de fabricare a ~, *6*, 513
Metilantranilamida, *5*, 455
N-metil-(fenil-carbamați), un nou QSAR, *5*, 413
Mihail R., fondatorul școlii de reactoare chimice din România, *3*, 193; 199
Modelarea matematică, aplicații ale analizei de sensibilitate în ~, *7*, 667
Model de strat dublu mixt de electrod, *5*, 436
Molecule, forme electrice, vezi QSAR
Monooctiladipatul, oxidarea electrochimică a ~, *10*, 893

N

Nafta, piroliză, *9*, 806
Neon, vezi Heliu
Ni(II), vezi Cu(II)
Nitrobenzen, studiu experimental privind reacția de clorurare a ~, *1*, 20
Nitrocalcar, vezi Azotat de amoniu, *10*, 912
Nitrură de bor cu structură cristalină cubică, sinteză, *6*, 534

O

Optoelectronică, vezi Semiconductori ternari
Oxidarea *p*-anisidinei, *4*, 317

P

Pigmenți din oxizi de fier, *11*, 989
*p*H optim de formare, studiu pentru complecși de Co(II) cu liganzi, *2*, 143
*p*H-metre și *p*X-metre, etalonare, *4*, 384
Pirocarboni, obținerea ~ din polimeri, *12*, 1049
Piroliza amestecurilor binare și ternare de hexan, *n*-heptan, *i*-octan, *10*, 963
Piroliza fracțiunilor petroliere ușoare, *12*, 1053
Piroliza, vezi și Cocs, nafta
Plumb, comportare la polarizare în soluții concentrate de H_2SO_4, *2*, 153
Poliaminobismaleinimide, *11*, 959
Poliamide aromatice, uscare ~ în transport pneumatic, *3*, 277
Polimerizare, vezi Etilenă, stiren
Potențiometrică, determinare ~, vezi Ape uzate

Q

QSAR, o nouă variabilă predictor pentru ~, *2*, 113

R

Reactoare, vezi Matematică
Reactor continuu cu amestecare perfectă, *3*, 259
Reactoare pentru oxidarea bioxidului de sulf, *7*, 703
Reactor electrochimic "sandwich" necompartimentat pentru sinteza compușilor organici, *3*, 219
Rețele neurale artificiale (RNA), analogii biologice, *3*, 267
Rezervor sferic de 600 cm^3 pentru hidrogen gazos, *1*, 83
Reziduu de cracare termică, *4*, 394

S

Sarin, vezi Chemiluminescență, *12*, 1104
Schimbătoare de căldură cu aripioare, *3*, 289; *4*, 362
Schimbătoare de căldură cu tuburi spirale, *9*, 847
Se^{4+}, vezi Electrod picător de mercur
Semiconductori ternari de tipul $Cd_{1-x}Zn_xTe$, sinteză, *4*, 338
Silicagel R *n*-decil, obținere, *8*, 742
Sisteme binare, nitrobenzen-apă, *2*, 139
Sisteme deschise, rolul parametrilor frânați în definirea noțiunii de exergie a puterii pentru ~, *12*, 1121
Sisteme ternare benzen-propanol-apă, *2*, 130
Sisteme ternare polimer-solvent-nonsolvent, *5*, 430
Soman, vezi Chemiluminescență, *12*, 1104
Spectre de absorbție ale unor combinații complexe cu

structură tetraedrică, *1*, 53
Spectrofotometric, studiul ~ al reacției de fotodegradare a tetraarilporfinelor, *2*, 134
Stiren, polimerizare ~ în reactoare tubulare, *3*, 271
Superficial active, substanțe ~ ca aditivi în bateriile plumb-acid sulfuric, *7*, 653

T

Termodinamice, mecanisme de reacție privind eliminările β din acetaldehidcianhidrină și aceton-cianhidrină, *12*, 1061
Tetraarilporfine, reacție de fotodegradare, *2*, 134
Tetrafenilporfina depusă pe suporturi metalice, corelație parametri RMN-reactivitate fotochimică, *7*, 656
Topire zonară, vezi Acetat de plumb
Toriu, determinarea ~ prin metoda voltametrică adsorbtivă cu stripping, *5*, 467
Transfer de masă în filme lichide subțiri, *1*, 63
Triacetonamină, determinare gaz-cromatografică, *5*, 490
s-Triazin-Δ2-pirazoline, sinteze, *1*, 5; *10*, 875

U

Uracil, sinteză, *9*, 798
Uraniu, determinarea urmelor de ~, *7*, 682

V

VX, vezi Chemiluminescență, *12*, 1104

Z

Zeolit clinoptilolitic, studiu asupra schimbului ionic al Zn^{2+} și Cu^{2+} pe ~, *6*, 530

INDEX DE CĂRȚI RECENZATE PE ANUL 1995

Activitatea științifică 1994 - Institutul Weizmann, *10*, 928
Antioxidanți, *5*, 508
Anuarul industriei germane. Industria chimică și auxiliarii ei împreună cu catalogul de chimie pentru industrie și comerț, *4*, 334
C.D. NENIȚESCU - Viața și opera, *7*, 705
Oxidarea selectivă a olefinelor inferioare, *3*, 231
Surse și riscuri de avarie în petrol - petrochimie, *1-3*, *2*, 187
Școala Politehnică Federală din Zurich - Teze de doctorat pe microfișe, *10*, 906

RUBRICI PERMANENTE PE ANUL 1995

Anunțuri: *2*, 152, 165; *3*, 213; *10*, 943
Biotehnologie: *1*, 94; *2*, 179; *4*, 397; *5*, 497; *6*, 603; *7*, 707; *8*, 778; *9*, 860; *10*, 948; *11*, 1037; *12*, 1136
Brevete: *1*, 24; *4*, 320, 361; *9*, 829
Conjunctură economică: *4*, 403
Cronică: *2*, 186; *6*, 610; *7*, 706; *9*, 866; *10*, 911, 919; *11*, 993
Indexuri: *1*, 103, 104, 105, 106, 107
Informații tehnico-științifice: *4*, 407
În atenția dumneavoastră: *1*-12
Manifestări științifice: *5*, 504; *9*, 867; *11*, 967, 976, 988; *12*, 1057, 1064, 1135
Recenzii: *2*, 187; *3*, 231; *4*, 334; *5*, 508; *7*, 705; *10*, 906, 928

INDEX ALFABETIC DE AUTORI PE ANUL 1995

A

Aivănese, G., *4*, 325
Agachi, S., *6*, 513
Alexandru, I., *12*, 1058
Andrei, I., *5*, 490; *7*, 615; *9*, 787
Anghelache, I., *12*, 1053
Apostolescu, M., 2, *161*; 8, *773*
Arsene, M.L., 7, *633*
Atanasiu, F., 8, *756*
Avram, R., 9, *802*

B

Bacaloglu, I., *1*, 20
Badea, A., *7*, 682
Badea, T., *12*, 1113
Banciu, A.C., *9*, 830
Bandrabur, F., *2*, 161
Barca, F., *4*, 335; *12*, 1049
Băniceru, M., *6*, 594; *10*, 929
Bâlbâie, E., *4*, 325
Becherescu, C., *10*, 912
Beizadea, G., *12*, 1117
Bejan, D., *10*, 920
Belcu, M., *5*, 461; *7*, 703
Bercu, C., *7*, 656
Bică, D., *8*, 719; *10*, 898
Bică, I., *8*, 719; *10*, 898
Bîlbă, D., *10*, 290
Bjola, B., *5*, 430; *9*, 822
Boc, I., *1*, 20
Boeriu, C., *4*, 317; *5*, 426; *7*,643
Bolocan, I., *5*, 420
Botea, M., *9*, 855
Bozga, G., *3*, 214, 259
Brânzoi, V., *1*, 44; *2*, 153, *4*, 352
Brindaş, N, *4*, 335
Budeanu, C.H., *4*, 330
Bulearcă, M., *6*, 522; *8*, 725
Bulgaru, L., *8*, 722
Burlan, G., *11*, 968
Burlan, P., *11*, 968
Burtică, G., *6*, 530
Butanru, G., *8*, 719

C

Călin, C. G., *7*, 687; *9*, 811
Călinescu, I., *9*, 802
Căpriţă, A., *2*, 117
Cârloganu, C., *2*, 122
Cârligeanu, L., *7*, 659
Cecal, A., *7*, 682, *11*, 1035
Cheche, D., *1*, 25
Chichişan, S., *9*, 798
Chiriac, G., *5*, 490
Chirtop, E., *4*, 338
Chirigiu, L., *1*,70; *5*, 472
Chirilă, E., *1*, 80
Cigolea, V., *7*, 701
Cimpoeru, C., *7*, 701
Cimpoiu, C., *6*, 581
Cincu, C., 3, 298; *12*, 1049
Ciobanu, O., *6*, 585
Ciugureanu, D., *5*, 476; *7*, 682
Ciura, G., *1*, 44; *2*, 153; *4*, 352
Coman, V., *8*, 742, *10*, 933
Comeş, A., *8*, 773
Comşulea, D.I., *10*, 936
Corobea, M., *11*, 1005
Crânguş, N., *1*, 13
Creţu, S., *7*, 687
Cristea, I., *9*, 798
Cristu, Z., *2*, 122
Cuiban, E., *5*, 420
Cuiban, F., *5*, 420; *10*, 881
Cuiculescu, C., *12*, 1104
Curteanu, S., *7*, 667
Cutcutache, A., *12*, 1085

D

Danciu, E., *3*, 289; *4*, 344; *9*, 839
Danciu, T., *3*, 259
Dascălu, M., *10*, 933
David, E., *4*, 344; *9*, 839
David, V., *5*, 478
Dăescu, C., *2*, 130
Dămăceanu, L., *6*, 565
Dehelean, T., *4*, 391; *9*, 795
Demetrescu, I., *2*, 166
Deretey, E., 5, 426
Diaconu, E., *8*, 722
Dinculescu, D., *2*, 139
Dinescu, V., *6*, 585; *12*, 1104
Dimian, A., *3*, 232
Dobre, N., *1*, 25
Dobrescu, V., *3*, 199
Dobrinescu, D., *9*, 847
Dobrovicescu, A., *6*, 540
Doca, I., *11*, 994
Dogaru, Ş., *9*, 855
Doroftei, F., *5*, 478
Drăghici, C., *1*, 13
Drob, P., *1*, 76; *6*, 576
Duca, G., *5*, 490
Dumitrescu, N., *5*, 485
Dumitrescu, V., *5*, 485

E

Efimov, V., *7*, 659; *8*, 735
Enăchescu, M., *2*, 122

F

Făgădar-Cosma, G., *3*, 219; *9*, 834
Feroiu, V., *9*, 822
Filipescu, L., *10*, 912
Floarea, C., *3*, 214
Florea, M., *11*, 1005
Floarea, O., *11*, 1005
Floru, L., *1*, 5; *10*, 875

G

Gavrilă, D., *11*, 1029
Gavrilă, L., *11*, 1029
Gavrilescu, M., *7*, 659; *8*, 735
Gănescu, I., *1*, 70; *5*, 472
Geană, D., *5*, 430; *9*, 822
Gheorghişor, M., *4*, 338; *6*, 534
Ghineraru, M., *8*, 769
Chiţă, F., *2*, 166

H

Hamplea, L., *6*, 591
Hojbotă, F., *7*, 653
Hodişan, T., *6*, 581
Histea, C., *11*, 963

I

Iftime, F., *1*, 44; *2*, 153; *4*, 352
Ihoş, A., *1*, 33
Ilia, G., *2*, 117
Ilie, V.A., *5*, 478
Iliuţă, I., *6*, 522; *8*, 725; *11*, 968
Iliuţă, M., *6*, 591
Ioachimescu, O., *12*, 1117
Ion, A., *5*, 485
Ion, R.M., *2*, 134; *7*, 659
Ioneci, I., *11*, 1017
Ionescu, C., *9*, 806; *11*, 963
Ionescu, V., *11*, 1001
Ioniţă, G., *5*, 448
Ioniţă, M.I., *10*, 944
Iosof, A., *12*, 1078

Iovi, A., *6*, 530
Iovu, H., *2*, 130; *9*, 802;
Isvoranu, D., *12*, 1121
Itul, D., *2*, 143; *5*, 445; *10*, 902
Iulian, O., *6*, 591
Iuteş-Petrescu, N., *4*, 394
Iuteş-Petrescu, T., *4*, 394
Ivănescu, D., *3*, 214
Ivăşcan, Ş., *2*, 161; *8*, 773; *11*, 1029

J

Jinescu, C.V., *11*, 1014
Jinbescu, G., *3*, 277
Jinescu, V.V., *3*, 308
Jordache, C., *3*, 249
Jumanca, V., *12*, 1061
Juncu, G., *3*, 207

K

Kayesa, A., *5*, 426
Kleinhempel, T., *8*, 756

L

Lavric, D., *3*, 289; 4, 362
Laszlo, T., *2*, 113; 5, 413
Lazăr, L., *8*, 725
Linteş, G., *6*, 591
Liteanu, V., *7*, 674
Literat, L., *8*, 756
Luca, C., *12*, 10996
Lucan, D., *8*, 752; 11, 981
Lupu, A., *6*, 522

M

Macarie, I., *1*, 20
Maior, O., *1*, 13; *4*, 321
Magearu, V., *1*, 80
Mandalopol, D., *9*, 806; *10*, 893; *11*, 963; *12*, 1053
Marcu, G., *2*, 143; *5*, 445; *8*, 742; *10*, 902
Maria, G., *3*, 200
Marinescu, A., *4*, 335
Marinescu, M., *12*, 1121
Mateescu, A.G., *7*, 653
Mateescu, C.D., *7*, 653
Matza, G., *11*, 1029
Maxim, T., *11*, 1026
Mămăligă, I., *1*, 63
Măruţoiu, C., *8*, 742; *10*, 933
Meltzer, V., *9*, 817; *11*, 985
Mereanu, V., *5*, 4 76; *7*, 682
Merică, E., *1*, 63
Micu-Semeniuc, R., *1*, 40
Mihalache, T., *6*, 530
Mihăilă, V., *6*, 526
Mihăilescu, M., *1*, 83
Mitru, G., *6*, 585; *12*, 1104
Miu, I., *11*, 994
Mocioacă, G., *11*, 904
Moise, F., *7*, 656
Moisiuc, L., *8*, 722
Moldovan, N., *4*, 335
Moldoveanu, M., *8*, 769
Munteanu, O., *3*, 193, 214, 289; *4*, 362; *11*, 1014
Mureşan, N., *8*, 765
Mureşan, S., *2*, 130; *8*, 730; *11*, 981; *12*, 1065
Mureşanu, M., *1*, 70

N

Nagy, I., *3*, 271
Naşcu, H.I., *10*, 936
Navrotescu, T., *11*, 1035
Neacşu, F., *10*, 907
Neagu Sipoş, A., *2*, 173
Negoiu, D., *1*, 53; *5*, 455; *7*, 647; *10*, 907
Negoiu, M., *11*, 989
Nica, M., *7*, 682
Nicola, M., *1*, 44; *2*, 153; 173; *12*, 1113
Nicolae, A., *1*,13; *4*, 321
Niculescu, S., *7*, 633
Niţă, I., *2*, 134; *12*, 1058
Niţă, M., *5*, 490

O

Oană, D., *5*, 426; *7*, 643
Ognean, T., *3*, 293
Opriş, I., *7*, 701
Opriş, I., *7*, 701
Oprea, M., *11*, 1026
Ostapovici, E., *8*, 722

P

Palamaru, I., *11*, 1035
Pantea, A., *9*, 855
Papahagi, L., *6*, 526
Paraschivescu, G., *4*, 335; *12*, 1049
Pavel, A., *1*, 83
Pătroescu, C., *5*, 478, *6*, 594; *9*, 847
Pătruţ, A., *10*, 933
Pârjol, I., *1*, 1005
Pârvu, D., *10*, 881
Peculea, M., *9*, 839
Perescu, N., *8*, 752
Peter, F., *5*, 426
Petrov, P., *1*, 20; *8*, 730; *11*, 977;*12*, 1065
Picioreanu, S., *12*, 1096
Pincovschi, E., *1*, 57
Pintea, C., *8*, 742
Pleniceanu, M., *6*, 594; *8*, 765; *10*, 929
Pode, R., *6*, 530
Pode, V., *6*, 530
Ponoran, I., *6*, 526
Pop, C., *2*, 130
Pop, G., *3*, 214
Pop, I., *11*, 1001
Popa, A., *4*, 335; *9*, 855; *12*, 1070
Popa, E., *1*, 25
Popa, O., *11*, 994
Popescu, A., *6*, 594; *10*, 929
Popescu, B., *2*, 166
Popescu, D., *1*, 83
Postelnicu, P., *3*, 225
Preda, G., *5*, 426
Preda, M., *10*, 929
Prejmereanu, I., *1*, 5; *10*, 875
Puşcaşu, P., *6*, 585; *12*, 1104

R

Radu, C., *4*, 384
Radu, M., *5*, 490; *11*, 1026
Radovici, O., *2*, 166; *6*, 576
Rădoi, I., *3*, 219; *9*, 834
Răduţ, C., *10*, 912
Răzvan, A., *8*, 746
Rippin, D.W.T., *3*, 200
Roman, R.V., *6*, 547; *7*, 659; *8*, 735
Roşu, T., *1*, 53; *5*, 455; *7*, 647; *10*, 907
Rusu, A., *7*, 682
Rusu, D., *12*, 1078
Rusu, G., *4*, 330
Rusu, O., *1*, 70

S

Sasca, V., *2*, 147
Sava, I.M., *6*, 601
Sava, M., *11*, 959
Savii, G., *2*, 147
Savu, I., *6*, 585; *12*, 1104
Savu, T., *6*, 585
Sălăcianu, E.I., *1*, 57
Sârbu, C., *6*, 581; *7*, 674
Scurei, D., *4*, 379
Sebe, I., *1*, 5; *4*, 321; *10*, 875
Decreţeanbu, A., *1*, 33
Semenescu, G., *5*, 436
Silaghi-Dumitrescu, L., 140
Sitaru, I., *9*, 830
Soare, G., *3*, 289; *4*, 362
Sonu, M., *6*, 585
Spoitu, C., *3*, 271
Stanca, M., *12*, 1070
Stanciu, D., *12*, 1121
Stanciu, V., *4*, 344
Stanoiev, Z., *2*, 130
Stoica-Guzun, A., 2, 139
Stoica, C., *4*, 338
Stoica, L., *8*, 746

Stoicescu, S., *4*, 325
Strătjescu, S., *12*, 1096
Szekely, G., *1*, 33

Ş

Şerban, S., *4*, 325
Ştefan, A., *3*, 298
Ştefănescu, D., *4*, 344, *6*, 534
Ştefănescu, M., *2*, 147

T

Tacă, C.C., *11*, 1014
Tănase, I.Gh., *11*, 1017
Tebrencu, C., *3*, 277
Teodorescu, M., *9*, 830
Tilică, M., *4*, 338
Todor, D., *6*, 534
Tofan, C., *7*, 701
Tomas, S., *2*, 130
Tomescu, M., 7, 687
Totir, N., *4*, 325
Tsakiris, C., *3*, 214
Tudose, R.Z., *1*, 63; *6*, 547
Tudorache, G., *10*, 944
Turculeţ, A., *8*, 722
Turtoi, D., *5*, 461

Ţ

Ţăranu, I., 3, 219; 9, 834
Ţugui, M., 2, 117

U

Ungureanu, M., *10*, 893
Ungureanu, Ş., *7*, 667
Ursache, M., *2*, 122

V

Vasilescu, E., *1*, 76
Vasilescu, G., *10*, 912
Vasilescu, I., *1*, 33
Vasilescu, P., *12*, 1088
Vass, E., *6*, 513
Vaszilcsin, N., *3*, 219; *9*, 834
Vâlceanu, N., *4*, 391; *9*, 795
Vâlceanu, R., *4*, 391; *8*, 730; *9*, 795; *11*, 977; *12*, 1065
Vişan, S., *7*, 687
Vîlcu, R., *9*, 817; *11*, 985
Vlad, F.I., *11*, 977; *12*, 1065
Vlad, F.I., *1*, 20
Vlad, P.I., *8*, 730
Valse, C., *8*, 722
Voicu, I., *8*, 752

Z

Zaiaţ, G., *5*, 467
Zamfir, S., *4*, 352

W

Woinaroschi, A., *3*, 267

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

ORSZÁGOS KÖZPONTI MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883 INFORMÁCIÓS

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PARTENERUL IDEAL

TERMINAL CONSTANTA

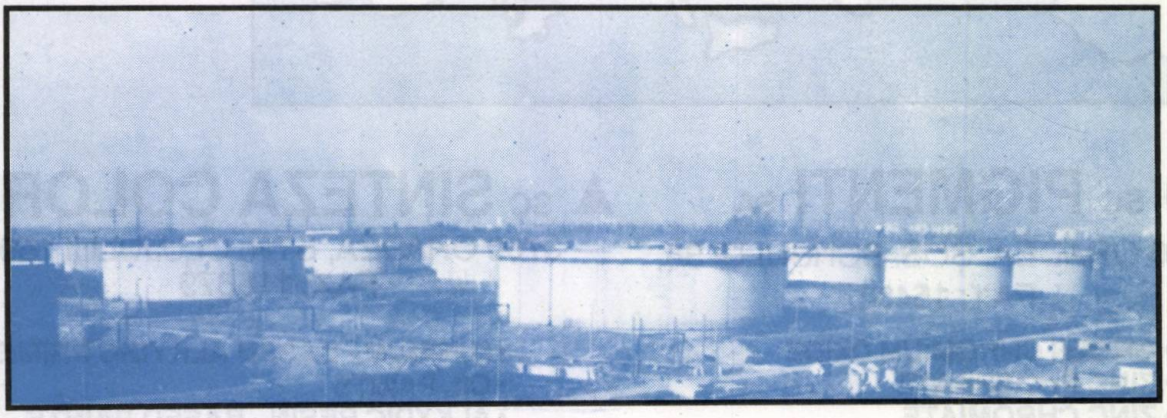
OIL TERMINAL S.A.

Str. Caraiman nr.2 , 8700 Constanţa ROMÂNIA
telefon: 041-664370 telex: 041-616083
telex: 14210 R.C. J/13/512/1991

☛ O firmă de importanţă mare pe raza municipiului Constanţa, un partener ideal la care pot apela agenţii economici din ţară şi străinătate în vederea importului de ţiţei şi exportului de produse petroliere

☛ OIL TERMINAL lucrează non-stop efectuând activităţi de prestări de servicii şi operaţiuni privind primirea, descărcarea, depozitarea şi condiţionarea produselor petroliere, petrochimice şi chimice şi alte produse chimice lichide

☛ OIL TERMINAL execută analize fizico-chimice ale produselor petroliere în laboratoarele proprii



ROMANIA;
3700 ORADEA;
ȘOS. BORȘULUI 35

SINTEZA® SA

TEL: 059/140130
TELEX: 34377
FAX: 162224

THROUGH ITS BRANCHES EXPORTS PROPER PRODUCTS ALL OVER THE WORLD

SC SINTOR SA

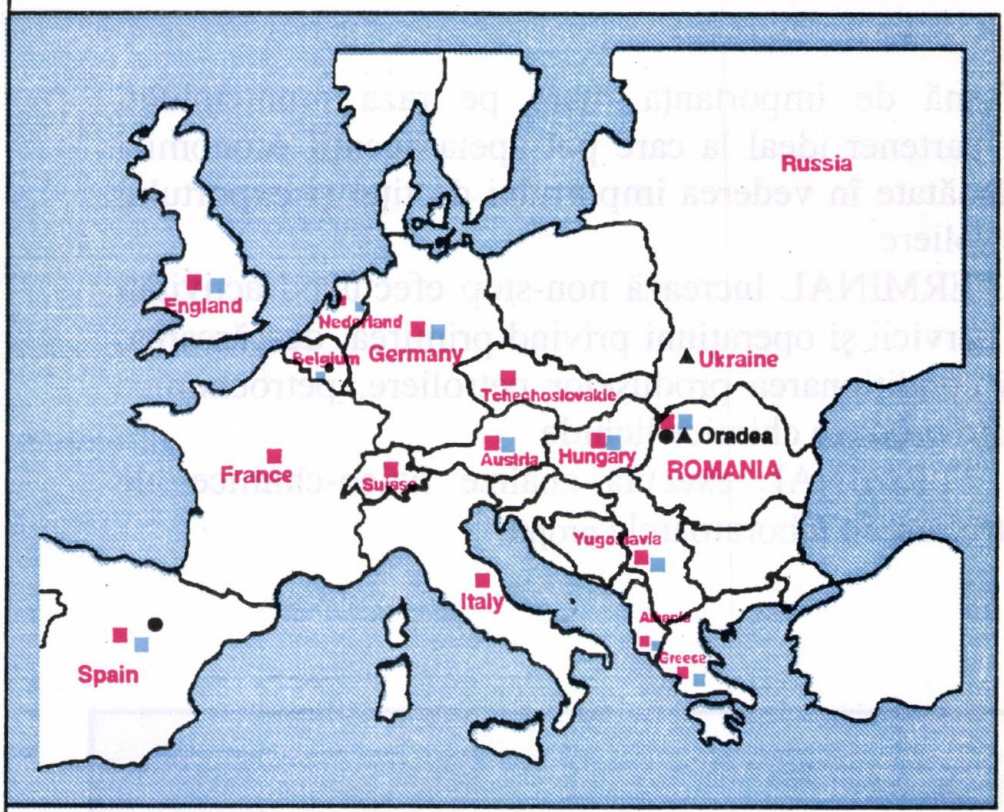
3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 163873

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE
- MALATHION
- DIMETHOATE
- ALKYL HALIDES
- FLOTATION COLLECTORS

SC CHIMPROD SA

3700 ORADEA, STR. CHIMIEI 3-5,
FAX: 163933

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE



COUNTRIES FROM OTHER CONTINENTS

- Korea
- Singapore
- Hong Kong
- Vietnam
- Indonezia
- USA
- Thailand
- Jordan
- Egypt
- Japan
- Libia

● SC PIGMENTI SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 154827

- GREEN CHROMIUM OXIDE
- ZINC PHOSPHATE
- ZINC CHROMIATE
- BARIUM CHROMIATE
- ANTICORROSIVE IRON OXIDES
- STABILIZERS FOR PLASTICS INDUSTRY

▲ SC SINTEZA COLOR SA

3700 ORADEA, STR. CLUJULUI 159,
FAX: 118679

- MINIMUM - BASED ALKYDIC PRIMERS
- OIL PAINTS
- ALKYDIC RESIN - BASED PAINTS

OLTCHIM S.A. RÂMNICU VÂLCEA, UNITATE DE BAZA A CHIMIEI ROMÂNESTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE IN DOMENIU

PARTENER DE INCREDERE IN AFACERI CU PESTE 200 DE FIRME DIN 54 DE TARI

OFERA LA EXPORT PESTE 30 DE PRODUSE DINTRE CARE :

PVC suspensie
Soda caustica
Solventi clorurati
Glicoli
Amine
Lindan

COOPEREAZA CU CELE MAI BUNE FIRME DIN LUME PENTRU FORMULAREA SI CONDITIONAREA DE PESTICIDE

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

TEL. 050/716101 - 050/716105
FAX: 068/151951

Nou

Din 1995 OLTCHIM S.A. va produce şi va comercializa:

PVC granule
Apă oxigenată
Recipienți pentru ambalarea produselor pesticide condiționate
Profile din PVC pentru tâmplărie în construcții
Panouri din PVC pentru construcții

NOU NOU NOU NOU NOU

JASCO®

CALITATEA!
NU POŢI S-O TRECI CU PRIVIREA

Model V–530
Spectrofotometru UV/VIS

- ❖ SPECTROFOTOMETRU CU DUBLU FASCICOL
- ❖ DOMENIU SPECTRAL DE 190–1100 NM
- ❖ LĂŢIMEA FASCICOLULUI DE 2 NM
- ❖ VITEZA DE SCANARE, MAX. 4000 NM/SEC
- ❖ DOMENIU FOTOMETRIC DE LA -2 PÂNĂ LA +3 AU
- ❖ SOFTWARE PRIETENOS ŞI INTUITIV
- ❖ ANALIZĂ CANTITATIVĂ, CALIBRARE
- ❖ SCANARE ÎN TIMP, ANALIZĂ CINETICĂ
- ❖ SUPORT TERMOSTAT PENTRU CUVE
- ❖ ACCESORII DE REFLECTANŢĂ
- ❖ ECONOMIC

REPREZENTANŢĂ:

ABL&E INSTRUMENTS
Pf. 547, A-1011 WIEN, AUSTRIA
TEL: (00-43)-1-5862305, FAX: (00-43)-1-5869475

PRODUCĂTOR:

JAPAN SPECTROSCOPIC COMPANY
Sennin-cho 2-home, Hachioji, Tokyo, 193, Japan

E 1446

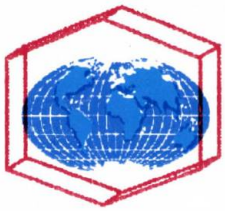
februarie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (2) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

2 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949



OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-68/151951
Telex: 48271; 48272

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEŞTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid şi fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

1883 ORSZÁGOS MÚZEUMI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

februarie 1996
vol. 47, pag. 101-208
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (2) 101 - 208 (1996)
ISSN 0034-7752

2

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEŢ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

V. V. JINESCU şi I.C. POPESCU	105-112	Relaţie generalizată pentru calculul parametrilor stării critice a unor substanţe
RODICA-MARIANA ION şi G. PETRE	113-119	Utilizarea compuşilor porfirinici ca medicament în terapia fotodinamică a cancerului
STELIANA MAXIM, AURELIA FLONDOR, I. BUNIA, Ş. DANILEVICI, MĂRIOARA SEVERIN şi ELENA PENCIUC	120-125	Pectina obţinută prin extracţia acidă a marcului de mere
O. MAIOR şi DANIELA GAVRILIU	127-133	Sinteza DL-beta-(2-fenoxatiinil)alaninei şi a derivaţilor săi
P. PETROV, F.-I. VLAD, S. MUREŞAN şi R. VÂLCEANU	134-138	Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. I. Sinteze de fosfono- şi fosforoamide β-cianoetilate
M. CONTINEANU şi ADINA COMĂNICIU	139-142	Cinetica dispariţiei termice a speciilor radicalice formate la radioliza cromaţilor din grupa a II-a
M. ELIŞA, RODICA ROGOJAN şi D. TODOR	143-148	Structuri vitroase aluminofosfatice dopate cu metale tranziţionale
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON şi TEODORA IUTEŞ-PETRESCU	149-152	Prezentarea efectului electroviscos în reziduul petrolier de la cracarea termică
I. PÂRJOL şi O. FLOAREA	153-159	Aspecte privind curgerea gaz-lichid în dispozitive gaz-lift. I. Influenţa debitului de gaz şi a înălţimii lichidului asupra fracţiei de gaz din strat
D. JIANU, I. SIMINICEANU şi M. BICĂ	160-169	Analiza exergetică a tehnologiilor de fabricare a acidului sulfuric
D. RUSU, A. IOSOF, LUCIA CREŢOIU şi IOANA IACOMI	170-178	EXSEPL - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază lichidă. II. Modele de proiectare, implementarea şi testarea sistemului
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU şi C. PĂTROESCU	179-185	Determinarea unor impurităţi metalice şi dopanţi în compuşi anorganici ai zincului de puritate avansată prin ICP-AES
ANGELA LUPU, C. CINCU, LIVIA ION şi DELIA ŞERBAN	186-189	Utilizarea inhibitorilor de coroziune polimeri în procesul de dezincrustare cu acizi
I. VOICU	190-193	Consideraţii asupra proiectării etanşărilor statice cu inele "O"
RODICA MANDEAL	194-198	Sisteme de regăsire on-line a informaţiilor
G. IVAN	199-202	Convenţia privind interzicerea armelor chimice. Declaraţii privind activităţile din industria chimică

• Anunţ 169 • Biotehnologie 203 • Recenzii 126, 152 •

CONTENTS

V. JINESCU, I. POPESCU
General Relationship Used in the Calculation of the Critical State Parameters for Some Substances 105
RODICA-MARIANA ION, G. PETRE
Cancer. Photodynamic Therapy Using as Drugs Some Porphyrin Compounds 113
STELIANA MAXIM, AURELIA FLONDOR, I. BUNIA, Ş.DANILEVICI, MĂRIOARA SEVERIN, ELENA PENCIUC
Pectine Obtained by the Acid Extraction of the Apple Pulp 120
O. MAIOR , DANIELA GAVRILIU
DL-Beta-(2-Phenoxathiinyl)Alanine and Its Derivatives Synthesis 127
P. PETROV, F.-I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VÂLCEANU
Organophosphoric Compounds Having β-Cyanoethyl-Type Structural Elements. 134
I. Synthesis of β-Cyanoethylated Phosphono- and Phosphoro-Amides
M. CONTINEANU, ADINA COMĂNICIU
Thermal Disapearance Kinetics for the Radical Species Formed in the Polycrystalline Chromates of the II Group 139
M. ELIŞA, RODICA ROGOJAN, D. TODOR
Vitreous Aluminophosphate Structures Doped with Transitional Metals 143
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Electroviscous Effect Presented in the Oil Thermal Cracking Residues 149
I. PÂRJOL , O. FLOAREA
Aspects Regarding the Gas-Liquid Flow in Gas-Lift Devices. I. Gas Flow-Rate and Liquid Height Influence upon the Gas Fraction in the Layer 153
D. JIANU, I. SIMICEANU, M. BICĂ
Energetical Analysis of the Sulphuric Acid Manufacturing Technologies 160
D. RUSU, A. IOSOF, LUCIA CREŢOIU, IOANA IACOMI
EXSEPL - Expert System for the Liquid-Phase Diffusion Separation Systems. II. The Methods Used in Designing Implementing, and Testing the System 170
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
ICP-AES Determination of Some Metallic Impurities and Doping Agents in High Purity Organic Zinc Compounds 179
ANGELA LUPU, C. CINCU, LIVIA ION, DELIA ŞERBAN
Polymeric Corrosion Inhibitors Utilization in the Acid Decrustation Process 186
I. VOICU
Considerations upon the "O"-Ring Static Sealings Design 190
RODICA MANDEAL
Systems for the On-Line Retrieval of Information 194
G. IVAN
The Convention on Chemical Weapons Banning. Statement on the Activities in the Chemical Industry Field 199

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

V. JINESCU, I. POPESCU
Relations généralisée pour le calcul des paramètres d'état critique des quelques substances 105
RODICA-MARIANA ION, G. PETRE
L'utilisation des composés porphyriniques comme médicamentes dans la thérapie photodynamique du cancer 113
STELIANA MAXIM, AURELIA FLONDOR, I. BUNIA, Ş.DANILEVICI, MĂRIOARA SEVERIN, ELENA PENCIUC
La pectine obtenue par l'extraction acide du marc des pommes 120
O. MAIOR , DANIELA GAVRILIU
La synthèse du DL-beta-(2-phenoxatynyle)alanine et de ses dérivés 127
P. PETROV, F.-I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VÂLCEANU
Composés organophosphoriques à éléments structurals de type β-cyanoéthyle. I. La synthèse des phosphono et phosphoro-amides β-cianoéthylés 134
M. CONTINEANU, ADINA COMANICIU
La cinétique de la disparition thermique des espèces radicaliques formées pendant la radiolyse des cromats du II-ème groupe 139

M. ELIŞA, RODICA ROGOJAN, D. TODOR
Structures vitreuses aluminophosphatiques dopées à métals transitionals 143
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
La présentation de l'effet électrovisqueux dans le résidu pétrolier du cracking thermique 149
I. PÂRJOL , O. FLOAREA
Aspects en ce qui concerne l'écoulement gaz-liquide dans les dispositifs gaz-lift. L'influence du débit de gaz et de l'hauteur du liquide vers la fraction de gaz dans la couche 153
D. JIANU, I. SIMICEANU, M. BICĂ
L'analyse énergétique des technologies de fabrication d'acide sulfurique 160
D. RUSU, A. IOSOF, LUCIA CREŢOIU, IOANA IACOMI
EXSEPL - Système expert pour la synthèse des systèmes de séparation difusionelle dans la phase liquide. 170
II. Méthodes de projection, implementation et vérification du système
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
La détermination des quelques impuretés métalliques et des dopants dans les composés inorganiques du zinc de haute pureté par ICP-AES 179
ANGELA LUPU, C. CINCU, LIVIA ION, DELIA ŞERBAN
L'utilisation des inhibiteurs de corrosion - polymères dans le processus de désincrustation à acides 186
I. VOICU
Considerations concernant la projection des étanchements statiques à anneaux "O" 190
RODICA MANDEAL
Systèmes de recueille "on-line" des informations 194
G. IVAN
La convention relatif à l'interdiction des armes chimiques. Déclarations concernant les activités dans l'industrie chimique 199

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

V. JINESCU, I. POPESCU
Verallgemeinerte Relation zur Berechnung von Parametern kritischen Zustands mancher Stoffe 105
RODICA-MARIANA ION, G. PETRE
Anwendung von porphyrinischen Verbindungen als Arzneimittel in der Therapie der Krebskrankheit 113
STELIANA MAXIM, AURELIA FLONDOR, I. BUNIA, Ş.DANILEVICI, MĂRIOARA SEVERIN, ELENA PENCIUC
Pektin, gewonnen im saueren Auszug des Honigmarks 120
O. MAIOR , DANIELA GAVRILIU
Synthese von DL-beta-(2-phenoxatiinyl)alamins und dessen Derivaten 127
P. PETROV, F.-I. VLAD, S. MUREŞAN, R. VÂLCEANU
Organophosphorische Verbindungen mit β-zyanäthylartigen Strukturelementen. I. Synthesen von β-zyanäthylierten Phosphon- und Phosphoramiden 133
M. CONTINEANU, ADINA COMANICIU
Kinetik thermischer Verschwindung von Radikalspezies, die bei der Radiolyse von Chromaten der zweiten Gruppe zustande kommen 139
M. ELIŞA, RODICA ROGOJAN, D. TODOR
Aluminophosphatische, mit Übergangsmetallen gedopte glasartige Strukturen 143
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Vorstellung des elektrozähen Effekts im Erdölrückstand des thermischen Verkrackens 149
I. PÂRJOL , O. FLOAREA
Aspekte zum Fliessen Gas-Flüssigkeit in den Gas-Lift-Vorrichtungen. I. Einfluß der Flüssigkeithöhe auf die Gasfraktion der Schicht 153
D. JIANU, I. SIMICEANU, M. BICĂ
Energetische Analyse der Herstellungstechnologien von Schwefelsäure 160
D. RUSU, A. IOSOF, LUCIA CREŢOIU, IOANA IACOMI
EXSEPL - Expertsystem zur Synthese von Diffusionsscheidesystemen aus der flüssigen Phase. 170
II. Projektierungs-, Implementierungs- und Erprobungsmethoden des Systems
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
ICP-AES-Bestimmung von Metallverunreinigungen und Dopungsmitteln in den anorganischen Verbindungen des Zinks fortgeschrittener Reinheit 179

ANGELA LUPU, C. CINCU, LIVIA ION, DELIA ŞERBAN
Anwendung von polymeren Korrosionsinhibitoren im Vorgang der Kesselsteinentfernung mittels Säuren 186
I. VOICU
Betrachtung über die Projektierung der statischen O-Ringabdichtungen 190
RODICA MANDEAL
Systeme für on-line-Wiederfindung von Informationen 194
G. IVAN
Abkommen über das Verbot der chemischen Waffen: Erklärungen über die Tätigkeiten der chemischen Industrie 199

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. ЖИНЕСКУ, И. ПОПЕСКУ
Обобщённая формула для расчёта параметров критического состояния нескольких веществ 105
РОДИКА-МАРИЯНА ИОН, Г. ПЕТРЕ
Использование порфириновых соединений в качестве лекарств в фотодинамической терапии рака 113
СТЕЛИЯНА МАКСИМ, АУРЕЛИЯ ФЛОНДОР, И. БУНИЯ, Ш. ДАНИЛЕВИЧЬ, МАРИОАРА СЕВЕРИН, ЕЛЕНА ПЕНЧУК 120
Пектин полученный при кислотной экстракции пасты яблок
О. МАИОР, ДАНИЕЛА ГАВРИЛИУ
Синтез DL-бета /2-феноксатиинил/аланинов и его пройзводных 127
П. ПЕТРОВ, Ф. ВЛАД, С. МУРЕШАН, Р. ВЫЛЧЕАНУ
Органофосфорные соединения с структурными элементами типа β-цианоэтила. I. Синтез фосфоно- и фосфоро-амидов β-цианоэтилированных 134
М. КОНТИНЕАНУ, АДИНА КОМЭНИЧУ
Кинетика термических исчезновений радикальных сортов образованных при радиолизе хроматов II-ой группы 139
М. ЭЛИША, Р. РОГОЖАН, Д. ТОДОР
Стекловидные структуры алюмофосфатные наполненные с переходными металлами 143
Н. ЙЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ, А. ПЛАТОН, ТЕОДОРА ЙЮТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Представление электровязкого эффекта в нефтяных остатках от термического крекинга 149
И. ПЫРЖОЛ, О. ФЛОАРЕА
Аспекты относительно текучести в устройствах газ-лифт. I. Влияние дебита газа и высоты жидкости на газовой фракции из слоя 153
Д. ЖИАНУ, И. СИМИНИЧЕАНУ, М. БИКЭ
Энергетический анализ технологии фабрикации серной кислоты 160
Д. РУСУ, А. ИОСОФ, ЛУЧИЯ КРЕЦОЮ, ИОАНА ИАКОМИ
EXSEPL - Экспертная система для анализа систем диффузионного разделения в жидкой фазе. II. Методы проектирования, ввода и наладки системы 170
МАРИЯНА ГИНЕРАРУ, М. МОЛДОВЕАНУ, К. ПЭТРОЕСКУ
Определение нескольких металлических примесей и наполняющих средств в неорганических соединении цинка высокой чистоты путём ICP-AES 177
АНДЖЕЛА ЛУПУ, К. ЧИНКУ, ЛИВИА ИОН, ДЕЛИА ШЕРБАН
Использование ингибиторов коррозии-полимеров в процессе очистки от накипи 186
И. ВОЙКУ
Соображения относительно проектирования статических уплотнений с кольцами "О" 190
Р. МАНДЕАЛ
Системы отзвуков информаций 194
Г. ИВАН
Соглашение что касается запрещение химического оружения. Заявления относительно активностей в химической промышленности 199

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic
  - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip plachetă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
- Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
- Componente carbonice granulate tip ST
- Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
- Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
- Fagofen ESL si MSL
- Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

- Dinamită rezistentă la apă (RA)
- Dinamită tip G
- R O V E X
- ASTRALITĂ
- NITRAMON
- A M O A L
- Exploziv termorezistent TR tip 1
- Exploziv pentru placare- ETR 15
- Pulbere neagră pentru cariere
- Pulbere neagră de fitil
- Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
- Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
- Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

- Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
- Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
- Repere industriale din materiale de presare termoreactive
- Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

VALERIU V. JINESCU
IONEL C. POPESCU

Relaţie generalizată pentru calculul parametrilor stării critice a unor substanţe

C.Z.: 536.715

Many phase transformation have been experimentally obtained. A mathematical correlation between the state parameteres of the system was established, taking into account the experimental curves, as well as the principle of critical energy. This correlation was checked up for some metals (Pb; Ag; Mg; Zn; Sb; Bi) and nonmetals (H_2O), at high and very high pressure.

From the generalized obtained relation, by particularization, results Simon's relation, that correlates the melting curve parameteres at high pressure to the physical properties of the phases lying in contact.

La modificarea stării unui sistem fizic eterogen în echilibru, aceasta trece dintr-o fază în alta; din lichid în vapori, din solid în lichid, dintr-o formă cristalină în alta, din conductor în supraconductor, din fluid în suprafluid, din feromagnetic în paramagnetic, din feromagnetic în antiferomagnetic şi apoi în paramagnetic etc.

Asemenea tranziţii dintr-o fază în alta prin modificarea stării sistemului se numesc transformări de fază [1].

Transformările de fază în care derivatele de ordinul întâi ale potenţialului termodinamic, adică volumul $V=(\delta G/\delta p)_T$ şi entropia $S=(\delta G/\delta T)_p$, se caracterizează prin salturi cu valoare finită, au fost denumite transformări de fază de speţa întâi [1].

Transformările de fază pentru care derivatele de ordinul întâi ale potenţialului termodinamic G sunt continue, dar sunt discontinue sau suferă salturi derivatele de ordinul al doilea [căldura specifică $C_p=-T(\delta^2G/\delta T^2)_p$, compresibilitatea $\beta=-(1/V)(\delta^2G/\delta p^2)_T$, coeficientul de dilatare termică $\alpha=(1/V)(\delta^2G/\delta p\delta T)$] au fost denumite transformări de fază de speţa a doua.

Transformările de fază de speţa întâi se caracterizează prin absorbţie sau degajare de căldură latentă, în timp ce în transformările de fază de speţa a doua nu apar nici efecte calorice, nici efecte de volum [1].

Astfel, în categoria transformărilor de fază de speţa întâi sunt cuprinse: tranziţia solid-lichid, tranziţia lichid-gaz, tranziţia dintr-o formă cristalină într-alta etc.; pe când în categoria transformărilor de fază de speţa a doua sunt cuprinse: tranziţia conductor-supraconductor, fluid normal-suprafluid etc.

Una dintre problemele care se pune este aceea a corelaţiei dintre parametrii de stare (presiune, volum, temperatură) ai unei substanţe în cazul transformării de fază.

Numeroase transformări de fază au fost puse în evidenţă experimental. Pentru a utiliza relativ uşor aceste rezultate experimentale, în rezolvarea problemelor din ingineria proceselor tehnologice, în general, ar fi utile corelaţii - în exprimare matematică, între parametrii de stare caracteristici transformării de fază.

Se stabileşte întâi o relaţie generală între parametrii de stare caracteristici unei transformări de fază. Unele constante, care intervin în această relaţie, se determină apoi pentru fiecare caz de transformare de fază. Transformarea de fază este considerată, în continuare, ca un moment critic în evoluţia substanţei. Din acest motiv, parametrii de stare corespunzători transformării de fază sunt denumiţi parametrii de stare

Prof.dr.ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Inginerie Mecanică. Ing. IONEL C. POPESCU, RAMI-Fabrica de Diamante Sintetice, Dacia, Bucureşti

critici, și anume: presiunea critică, p_{cr}; volum critic, V_{cr}; temperatura critică, T_{cr} etc.

Stabilirea relației generalizate pentru determinarea stării critice a unor substanțe se face prin utilizarea principiului energiei critice [2].

Principiul energiei critice

Conform principiului energiei critice [2], în desfășurarea unui fenomen sau proces oarecare, starea critică se atinge atunci când suma energiilor transferate acestuia și acționând în sensul desfășurării lui devine egală cu valoarea energiei specifice critice, caracteristică fenomenului sau procesului analizat.

Fenomenele de transformare de fază, considerate momente critice în evoluția unei substanțe oarecare, pot fi descrise cu ajutorul principiului energiei critice prin particularizarea corespunzătoare a acestuia.

Expresia matematică a principiului energiei critice în forma sa generală este:

a) pentru materiale sau medii perfecte (sau ideale):

$$\sum \left(\frac{E}{E_{cr}}\right)_j \delta_j = 1 \tag{1}$$

unde:

E_j - este energia transferată și absorbită de substanța implicată în procesul de transformare;

E_{cr} - energia critică pentru fenomenul de transformare studiat;

$$\delta_j = sign\left(\frac{F_j}{F}\right)$$

$\delta_j = +1$, - dacă acțiunea F_j, purtătoare a energiei E_j are același sens cu F;

-1, dacă acțiunea F_j purtătoare a energiei E_j are sens contrar cu F;

F_j - acțiunea exterioară (forța generalizată);

F - acțiunea de referință, caracteristică pentru desfășurarea fenomenului sau procesului analizat;

b) pentru materialele sau mediile neideale, se scrie:

$$\sum_j P_j = P_{cr} \tag{2}$$

unde participația acțiunii j este:

$$P_j = \frac{E_j}{E_{crj}}\ \delta_j \tag{3}$$

$P_T = \sum_j P_j$ - participația totală la desfășurarea fenomenului sau procesului analizat - dă informații despre condiția de declanșare a fenomenului sau procesului considerat. P_T se compară cu o valoare critică, notată $P_{cr} \leq 1$. Starea critică se atinge atunci când $P_T = P_{cr}$.

Pentru substanțele naturale sau sintetice, ale căror caracteristici fizice au valori aleatoare, cuprinse între două limite extreme, $P_{cr} \in [P_{cr,min}, P_{cr,max}]$, unde $P_{cr,min} > 0$ și $P_{cr,max} \leq 1$.

În general, P_T are sensul unei deteriorări sau, în unele cazuri, a unei degradări, ceea ce duce la ideea că, pentru substanțe reale (cu compoziție imperfectă, defecte fizico-chimice, defecte de continuitate în substanță, defecte care pot ameliora sau încetini fenomenul), participația totală are o valoare mai mică decât 1.

Pentru substanțele ideale, de exemplu:

$$\begin{cases} P_{cr} = 1 & \text{-în procese izoterme, fără frecare} \\ P_{cr} = 1 - (E_{th}/E_{cr}) & \text{-în majoritatea proceselor reale} \end{cases} \tag{4}$$

unde E_{th} este energia termică autodobândită de substanță, în timpul solicitării; de exemplu, apariția încălzirii în procesele de deformare cu frecare internă. În mod analog se pune problema pentru substanțele naturale sau sintetice, neideale.

Schimbări de fază şi de stare de agregare în prezenţa solicitărilor termobarice

Materialele reale prezintă cele patru stări de agregare cu toate că în domeniile tehnologiilor actuale pot fi stabilite doar 1, 2 sau 3 dintre acestea. În cazul unei stări oarecare, o substanţă reală poate prezenta mai multe faze, care, de asemenea, pot fi sau pot să nu fie reversibile şi stabile. Totodată, diferite faze pot coexista, în proporţii diverse, în anumite domenii de temperatură şi de presiune.

În cazul solicitării termobarice, se produce o suprapunere de efecte termice şi de presiune (barice). Participaţia fiecăreia dintre acestea, conform relaţiei (3), are expresia:

- participaţia termică:

$$P_{(T)} = \frac{E(T(p))}{E_{cr}(T(0))} = \frac{T_{cr}(p) - T_0}{T_{cr}(0) - T_0} \tag{5}$$

unde:

- T_0 - este temperatura de referinţă (de exemplu temperatura mediului ambiant);
- $T_{cr}(0)$ - temperatura de modificare de stare (fază), la $p=p_0$;
- $T_{cr}(p)$ - temperatura de modificare de stare (fază), în prezenţa solicitării barice, p;
- $E_{cr}(T(0))$ - energia termică care produce atingerea nivelului de modificare de fază, în absenţa solicitării barice;
- $E_{cr}(T(p))$ - energia termică care produce atingerea nivelului de modificare de fază, în prezenţa solicitării barice;
- $E(T(p))$ - energie termică care produce atingerea nivelului de modificare de fază, în prezenţa solicitării barice;
- participaţia barică:

$$P_{(p)} = \frac{E(p)}{E_{cr}(p)}\ \delta_p \tag{6}$$

- $E_{cr}(p)$ - este valoarea energiei mecanice (barice) care, acţionând singură, produce atingerea nivelului de modificare de fază;
- $E(p)$ - valoarea energiei mecanice (barice) introdusă în sistem de solicitarea barică, acţionând în sensul atingerii nivelului de începere a procesului de modificare de fază;
- δ_p are semnificaţia lui δ_j.

δ_p poate avea valorile (-1,0,1), valorile fiind determinate de corelaţia care există în cadrul solicitării termobarice între fenomenul termic şi cel baric (cele două acţiuni pot să-şi cumuleze efectele, să fie contrare sau independente).

Se consideră un material a cărui comportare, sub acţiunea suprapresiunii Δp, este dată de relaţia:

$$\Delta p = M_p\ \varepsilon_v^a \tag{7}$$

unde:

$\Delta p = p - p_0$ - este suprapresiunea;
p - presiunea absolută aplicată;
p_0 - presiunea mediului ambiant;
ε_v - deformaţia specifică volumică;
M_p, a - constante de material.

În acest caz, energia specifică determinată de acţiunea presiunii p are expresia:

$$E(p) = \int_0^{\varepsilon_v} (\Delta p)\, d\varepsilon_v = \frac{M_p\ \varepsilon_v^{a+1}}{a+1} \tag{8}$$

sau cu utilizarea relaţiei (7):

$$E(p) = \frac{\Delta p^{(\frac{1}{a})+1}}{(a+1)\, M_p^{(1/2)}} \tag{9}$$

Energia specifică critică corespunzătoare are expresia:

$$E_{cr}(p) = \frac{\Delta p_{cr}^{(\frac{1}{a})+1}}{(a+1)M_p^{(1/2)}} \tag{10}$$

în care Δp_{cr} este suprapresiunea critică, respectiv $\Delta p_{cr}=p_{cr}-p_0$.
Participaţia barică devine:

$$P(p) = \frac{E(p)}{E_{cr}(p)} \quad \delta = \left|\frac{\Delta p}{\Delta p_{cr}}\right|^{(\frac{1}{a}+1)} \delta_p \tag{11}$$

Se notează:

$$\alpha_c = \frac{1}{a} + 1 \tag{12}$$

Cu aceasta, din relaţiile (2), (5) şi (11) se obţine expresia participaţiei totale:

$$P_T = P(T) + P(p) \tag{13}$$

sau după înlocuiri:

$$P_T = \frac{T_{cr}(p) - T_0}{T_{cr}(0) - T_0} + \left|\frac{p - p_0}{p_{cr} - p_0}\right|^{\alpha_c} \delta_p \tag{14}$$

unde:

$T_{cr}(0)$ şi p_{cr} sunt constantele critice ale celor două fenomene, termic şi baric; ele depind de substanţă şi de faza în care se află substanţa. Pentru substanţele reale, aceste constante depind de "puritatea" reală sau de defectele existente (impurităţi chimice, defecte de continuitate-fisuri, pori, discontinuităţi tehnologice şi de agregare).

T_0 şi p_0 sunt parametrii mediului în care se face solicitarea. De exemplu, în vid absolut p_0=0, pe când în atmosfera terestră p_0=0,1 MPa. În condiţiile mediului ambiant valoarea standard pentru T_0 este 20°C.

Schimbarea de stare de agregare sau schimbarea de fază sub acţiunea unei solicitări termobarice se produce dacă $P_T=P_{cr}$.

Din relaţia (14) rezultă:

$$\frac{T_{cr}(p) - T_0}{T_{cr}(0) - T_0} + \left|\frac{p - p_0}{p_{cr} - p_o}\right|^{\alpha_c} \delta_p = P_{cr} \tag{15}$$

în care, aşa cum s-a arătat $P_{cr} \in [P_{cr,min}, P_{cr,max}]$, cu $P_{cr,max} \leq 1$.

Verificarea aplicabilităţii relaţiei generalizate (15)

În prezent sunt puţine date complete privind comportarea diferitelor materiale, atât naturale cât şi sintetice, la temperaturi şi mai ales la presiuni mari. Domeniul studiului materialelor la presiuni mari, foarte mari şi mai ales ultra mari (până la nivele de ordinul megabarilor) a fost fundamentat de Bridgman, care a pus bazele acestor tehnologii, atât în domeniul producerii acestora, cât şi în domeniul măsurării efectelor produse de presiunile mari [3-5].

Experimente şi/sau studii teoretice în acest domeniu, la noi în ţară, s-au efectuat mai ales în domeniul presiunilor înalte şi foarte înalte tehnologice (domeniul de sinteză a unor materiale), începând cu anii '80 [6]. În aceste domenii materialele se comportă total diferit faţă de comportarea în condiţii de presiuni şi temperaturi normale.

Aplicabilitatea relaţiei (15) va fi testată prin utilizarea ei la descrierea unor rezultate experimentale.

Deoarece la presiuni foarte mari nu se dispune de datele necesare calculării constantelor $T_{cr}(0)$ și p_{cr}, acestea vor fi determinate prin prelucrarea datelor experimentale.

Se consideră cazul unor materiale perfecte, pentru care P_{cr}=1. Cu aceasta relația (15) devine:

$$\frac{T_{cr}(p)-T_0}{T_{cr}(0)-T_0}+\left(\frac{p-p_0}{p_{cr}-p_0}\right)^{\alpha_c}\delta_p=1 \qquad (16)$$

Relația (16) determinată pe baza principiului energiei critice pentru cazul fenomenului termobaric de transformare de fază, se compară cu unele date experimentale [3, 7-9].

Din relația (16) se obține:

$$T_{cr}(p)=\left[1-\left|\frac{p-p_0}{p_{cr}-p_0}\right|^{\alpha_c}\delta_p\right](T_{cr}(0)-T_0)+T_0$$

care este de forma uneia dintre relațiile lui Simon [7] care corelează parametrii curbei de topire la presiuni înalte cu caracteristicile fizice ale fazelor în contact. Din datele existente [7], pentru Zn și Pb constantele p_{cr} și a_c au același ordin de mărime cu cele obținute prin utilizarea relației (16), înscrise în tabelul 1 (pentru celelalte substanțe analizate în acest material nu s-au găsit valori ale constantelor lui Simon).

Tabelul 1

CONSTANTELE p_{cr} ȘI α_c DIN RELAȚIA (16) DETERMINATE PENTRU TRANSFORMĂRILE DE STARE (FAZĂ) ALE UNOR SUBSTANȚE

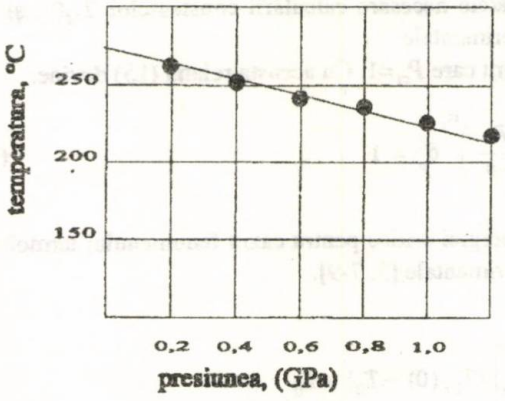
Nr. crt.	Material	T_t (0), °C	p_{cr} (±0,5%) GPa	α_c (±0,5%)	δ_p
1	Pb	327,5	5,7	0,95	1
2	Ag	961,9	16,8	1,06	1
3	Mg	649	9,6	1,10	1
4	Zn	419,6	9,0	1,09	1
5	Sb	639,7	27,7	1,3	-1
6	Bi	271,4	67,9	0,88	-1
7	apă	0,01	$5,25x10^{(-12)}$	0,55	1
8	gheață I	0,01	$4,1x10^{-4}$	1,20	-1
9	gheață II	-22,0	0,6	2,70	-1
10	gheață V	-15,0	0,607	3,60	-1
11	gheață VI	-5,0	0,22	1,90	1
12	gheață VII	81,6	3,06	7,51	1
13	vapori	0,01	$2,8x10^{(-11)}$	-0,38	-1

$T_t(0)$ temperatura de topire în absența suprapresiunii ($p=p_0$=0,1 MPa).

Prin compararea datelor experimentale [3, 7-9] cu relația (16) au fost deduse valorile lui p_{cr} și ale exponentului α_c din relația (16), valori înscrise în tabelul 1.

$T_{cr}(0)$ temperatura la care are loc transformarea de fază, la presiunea cea mai mică posibilă pentru faza respectivă; p_{cr} și α_c sunt determinate din datele experimentale. S-a considerat T_0=0°C și p_0=0,1 MPa.

În figura 1 sunt prezentate curbele de topire pentru diverse materiale metalice pure; la unele dintre ele temperatura de topire crește, iar la altele scade, cu creșterea presiunii (de exemplu apa, bismutul, galiul). Comportarea acestor materiale este destul de bine descrisă de o relație de forma ecuației (16). Punctele de pe curbe reprezintă valori calculate prin utilizarea relației (16).



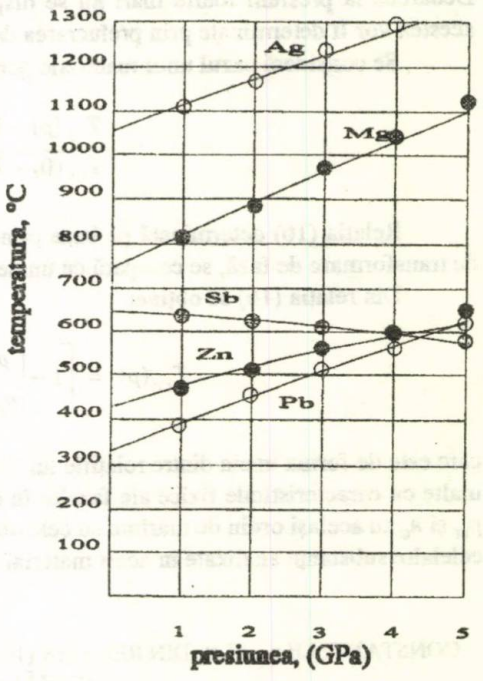
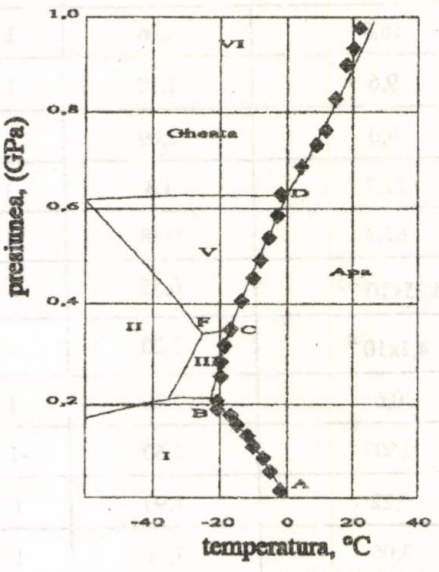


Fig. 1. Temperatura de topire în funcție de presiune, pentru mai multe metale (Curbele reprezintă datele experimentale [7]. Punctele de pe curbe reprezintă valori calculate cu relația (16), folosind constantele din tabelul 1)

Un caz aparte îl prezintă apa. La temperaturi și presiuni accesibile tehnologiilor actuale, apa are trei stări de agregare (solidă, lichidă, vapori). Faza solidă, la rândul ei se caracterizează prin fazele gheață I, II, III, V, VI, VII. În figurile 2 și 3 sunt prezentate valorile determinate experimental și o serie de valori calculate cu ecuația (16). Suprapunerea valorilor calculate peste cele experimentale este remarcabilă.



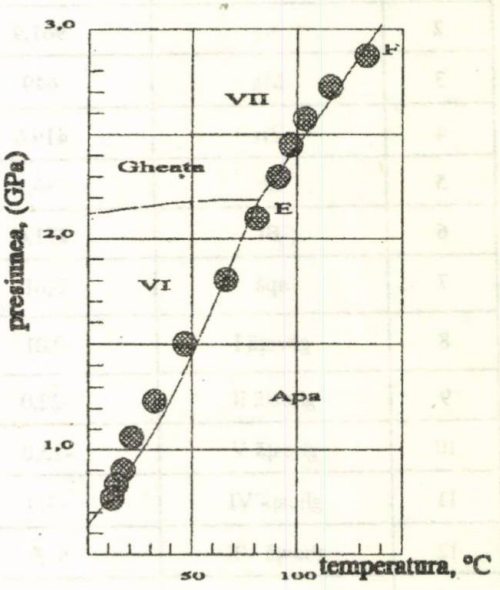


Fig. 2. Variația temperaturii de topire pentru diferite faze de gheață (Curbele reprezintă datele experimentale. Punctele de pe curbe reprezintă valori calculate cu relația (16))

Nu s-a putut determina o singură relație care să descrie curba ABCD... (adică topirea tuturor subfazelor de gheață în lichid). Ca urmare relația (16) trebuie scrisă pentru fiecare fază în parte deoarece fiecare fază se caracterizează prin valori proprii ale constantelor fazei.

Din cele ce preced rezultă că relațiile generalizate (15) și (16), deduse pe baza principiului energiei critice, descriu foarte bine comportarea reală a substanțelor, atât la schimbarea stării de agregare, cât și la schimbarea fazei în cuprinsul aceleiași stări de agregare.

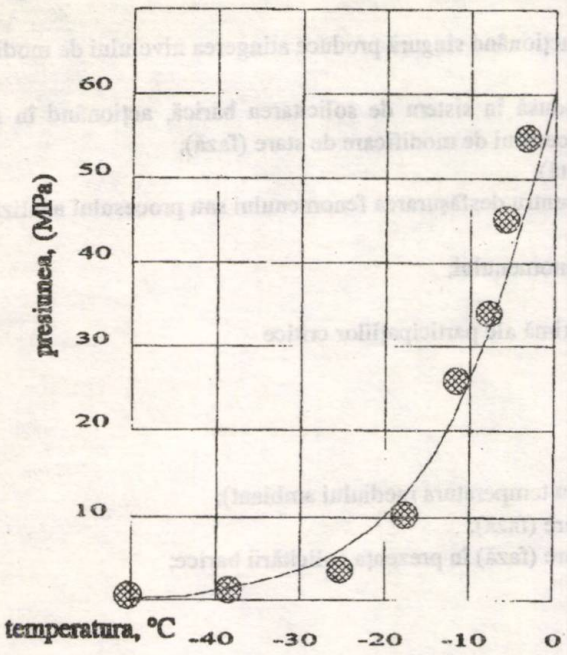


Fig. 3. Presiunea de vapori a gheţei (Curbele reprezintă datele experimentale. Punctele de pe curbe reprezintă valori calculate cu relaţia (16))

Concluzii

Principiul energiei critice este un principiu de o generalitate demonstrată [10-14]. Din cele prezentate rezultă că acest principiu poate fi utilizat şi la interpretarea transformărilor de stare de agregare sau a transformărilor de fază. Relaţia (16) dovedeşte aceasta pe deplin. Unele abateri care au apărut pot fi explicate prin următoarele observaţii:

- presiunile şi temperaturile din domeniile de presiuni şi temperaturi mari şi foarte mari (şi mai ales în cazul aplicării simultane a presiunii şi temperaturii) se măsoară indirect prin efectele pe care le produc (de exemplu prin modificarea rezistenţei electrice, volumului specific etc.), ceea ce poate duce la erori faţă de valoarea adevărată;
- corecţiile de care este afectată valoarea presiunii determinată indirect, depind de tipul reactorului de înaltă presiune utilizat [3]. De exemplu, la utilizarea reactorului cilindric cu piston, trebuie calculate corecţiile datorate frecărilor şi deformării camerei de înaltă presiune.

Pe această cale se stabileşte presiunea căreia îi corespund anumite modificări de caracteristici fizice corespunzătoare unei anumite tranziţii de fază. Chiar şi prin utilizarea unor tipuri de reactoare de înaltă presiune performante, presiunea din zona traductorului de înaltă presiune nu este hidrostatică; toate reactoarele de înaltă presiune prezintă abateri (mai mici sau mai mari) de la hidrostaticitate (izostaticitate);
- efectele secundare (în special cele datorate frecării interne, modificărilor de fază, defectelor de continuitate sau influenţa aparatelor din lanţul de măsurători etc.) sau greu de estimat atât ca valoare cât şi ca influenţă (în sensul accelerării sau încetinirii transformării).

Cu toate abaterile prezentate, se consideră că relaţia generală (15) şi forma sa particulară (16) descriu corect fenomenul de transformare de fază, cât şi transformarea de stare corespunzătoare topirii solidelor. Rămâne de analizat aplicabilitatea relaţiei (15) la transformarea de stare lichid-vapori. În acest sens este de aşteptat ca valoarea lui P_{cr} să fie o funcţie de temperatură, deoarece cu mărirea temperaturii cresc imperfecţiunile din materialul aflat în stare lichidă etc.

Notaţii

a - constantă de material;
β - coeficient de compresibilitate izotermă;
c_p - căldura specifică;
p - presiunea absolută aplicată;
p_0 - presiunea mediului ambiant;
p_{cr} - presiunea critică;
Δp - variaţia presiunii (suprapresiunea);
Δp_{cr} - suprapresiunea critică;
α - coeficientul de dilatare termică;
α_c - constantă de material;
δ, δ_p, δ_j - coeficient care indică sensul acţiunii;
ε_v - deformaţia specifică volumică;
E_j - energia transferată şi absorbită de substanţa implicată în procesul de transformare;
E_{cr} - energia critică pentru fenomenul de transformare studiat;
E_{th} - energia termică autodobândită de substanţă;
$E_{cr}(T(0))$ - energia termică care produce atingerea nivelului de modificare de fază, în absenţa solicitării barice;

$E_{cr}(T(p))$ - energia termică care produce atingerea nivelului de modificare de fază, în prezența solicitării barice;

$E_{cr}(p)$ - energia mecanică (barică) care acționând singură produce atingerea nivelului de modificare de stare (fază);

$E(p)$ - energia mecanică (barică) introdusă în sistem de solicitarea barică, acționând în sensul atingerii nivelului de începere a procesului de modificare de stare (fază);

F_j - acțiunea exterioară (forța generalizată);

F - acțiunea de referință, caracteristică pentru desfășurarea fenomenului sau procesului analizat;

G - potențialul termodinamic;

P_T - participația totală la desfășurarea fenomenului;

P_j - participația acțiunii j;

$P_{cr,min}$, $P_{cr,max}$ - valoarea minimă și maximă ale participațiilor critice

$P(p)$ - participația barică;

$P(T)$ - participația termică;

T - temperatura;

T_{cr} - temperatura critică;

T_0 - temperatura de referință (de exemplu temperatura mediului ambiant);

$T_{cr}(0)$ - temperatura de modificare de stare (fază);

$T_{cr}(p)$ - temperatura de modificare de stare (fază) în prezența solicitării barice;

V - volumul;

V_{cr} - volumul critic;

$(...)_p$ - derivata în raport cu presiunea;

$(...)_T$ - derivata în raport cu temperatura.

Bibliografie

1. POP, I., Fizică moleculară și termodinamică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975
2. JINESCU, V.V., Rev. Chim.(București), **35**, nr. 9, 1984, p. 858
3. SOROHAN, M., Introducere în fizica și tehnica presiunilor înalte, Ed. Tehnică, București, 1977
4. BRADLEY, C.C., High Pressure Methods in Solid State Research, Butterworths, Londra, 1969
5. BRIDGMAN, P.W., Studies in Large Plastic Flow and Fractures, Harvard University Press, Cambridge, 1964
6. GROPȘIAN, Z., ș.a., Studii în domeniul presiunilor înalte, Memoriile Secțiilor Științifice, Ed. Academiei, Seria IV, Tomul III, Nr. 2, 1980
7. SOROHAN, M., Proprietățile fizice ale metalelor sub presiune hidrostatică, Ed. Tehnică, București, 1988
8. NIAC, G., Formule, tabele, probleme de chimie fizică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984
9. BRIDGMAN, P.W., J. Chem. Phys., **5**, 1937, p. 965
10. JINESCU, V.V., Int. J. Press. Ves. & Piping, **38**, 1989, p. 211
11. JINESCU, V.V., Int. J. Press. Ves. & Piping, **48**, 1991, p. 343
12. JINESCU, V.V., Rev.Roum.Chim., **34**, nr. 2, 1989, p. 491
13. JINESCU, V.V., Int. J. Press. Ves. & Piping, **53**, 1993, p. 39
14. JINESCU, V.V., Int. J. Press. Ves. & Piping, **53**, 1993, p. 377

Intrat în redacție: 28.XI.1995

RODICA MARIANA ION
GEORGE PETRE

Utilizarea compuşilor porfirinici ca medicament în terapia fotodinamică a cancerului

C.Z.: 547.979.733:615.5

The present paper is a concise material of a literature data in photodynamic therapy of cancer area using as drugs synthetic porphyrins.
The paper treats the optimal porphyrin's structure, the physical properties, and photophysical and pharmakinetical properties of porphyrins and distinguished the advantages of this treatment method, as well as the achievements in this field.

Tratamentul cancerului, prin aşa-numita terapie fotodinamică (PDT) sau fotochemoterapie (PCT), se afla în atenţia specialiştilor din lume de mai mulţi ani. Tratamentul se bazează pe acumularea de fotosensibilizatori porfirinici sau ftalocianinici, în ţesuturile tumorale. Când ţesutul tumoral tratat cu fotosensibilizator este expus la lumină, se observă un efect citotoxic de distrugere a ţesutului canceros.

Este general acceptat că formarea oxigenului singlet constituie principala cauză pentru inactivarea celulelor canceroase şi retardarea dezvoltării tumorii după procesul de fotoactivare a porfirinelor [1].

În general, la 24-48 h după administrarea sistematică a unei doze de porfirină de 2,5 ml/kg corp, raportul de concentraţie a medicamentului între ţesuturile bolnave şi cele normale este suficient de mare pentru a garanta fotoexcitarea selectivă a porfirinei. În acest sens porfirina conţinută în ţesuturile tumorale este iradiată cu lumină cu lungimea de undă > 600 nm, deoarece transmitanţa ţesuturilor biologice este maximă în această regiune.

Porfirina excitată electronic transferă energia sa de excitaţie la oxigen, generând specii activate ale oxigenului (în principal oxigen singlet): ca o consecinţă, se observă o modificare fotooxidativă a ţintei subcelulare (de exemplu: membrana plasmatică şi mitocondrială), ducând la o necroză ireversibilă a celulei).

Distrugerea tumorilor cu medicamente care sensibilizează selectiv componentele ţesutului la acţiunea radiaţiei neionizante a fost un subiect intens studiat [1]. Deşi mulţi coloranţi prezintă o afinitate preferenţială pentru tumori, există un interes crescut în alegerea porfirinelor ca agenţi de localizare şi de fotosensibilizare tumorală.

Unii autori [2] au arătat că proprietăţile porfirinelor sunt înrudite cu hidrofobicitatea, agregarea şi legarea lor de proteine.

Porfirinele sunt fotosensibilizatori bine cunoscuţi [2], care posedă proprietăţi speciale adecvate aplicaţiilor clinice:

1) anumite porfirine sunt acumulate în cantităţi semnificative şi reţinute o perioadă prelungită de timp de ţesuturi neoplastice; în particular eliberarea lor din tumori se desfăşoară cu o viteză mai mică, comparativ cu cele mai multe ţesutri normale;

2) porfirinele prezintă benzi de absorbţie relativ intense în regiunea spectrală roşie ($\lambda > 600$ nm), unde constituenţii uzuali ai celulei sunt lipsiţi de o absorbţie apreciabilă; ca o consecinţă fotoexcitarea porfirinelor în tumori poate fi obţinută cu un risc minim al efectelor secundare cauzate de fotoactivarea simultană a cromozomilor endogeni;

Dr.chim. RODICA MARIANA ION, biochim. GEORGE-AURELIAN PETRE, S.C. Zecasin S.A., Bucureşti

3) lungimile de undă mai mari de 600 nm posedă o mare putere de penetrare în țesuturile biologice [3], ariile țesuturilor adânci de 0,05-1 cm pot fi iluminate în mod uniform, în special când gradul de pigmentare al melaninei tisulare este mic;

4) la dozele utilizate pentru fototratamentul tumorilor (2-5 mg de medicament/kg corp) multe porfirine nu prezintă toxicitate apreciabilă. Acest fapt permite repetiția tratamentului dacă este necesar;

5) porfirinele sunt fotosensibilizatori foarte eficienți ai sistemelor biologice [4], în general procesul de sensibilizare necesită prezența oxigenului, de aceea porfirinele sunt cunoscute ca sensibilizatori "fotodinamici" [2] și aplicațiile fototerapeutice corespunzătoare sunt definite "terapie fotodinamică" (PDT).

Structura chimică și eficiența de localizare tumorală a porfirinelor

Porfirinele prezintă un schelet macrociclic tetrapirolic (fig. 1) care poate avea o largă varietate de lanțuri laterale în pozițiile 1-8 ale ciclurilor pirolitice și/sau în pozițiile meso, de exemplu în cele patru punți metinice:

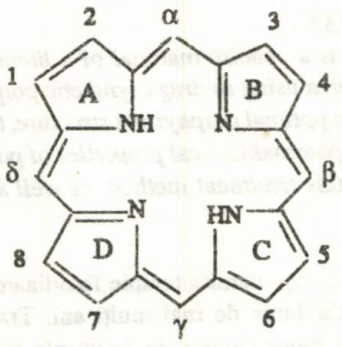


Fig. 1. Structura chimică a porfirinei

Unele porfirine se pot localiza în funcție de structura lor în țesuturile tumorale (tabelul 1) [5].

Tabelul 1

EXEMPLE DE PORFIRINE CARE AU FOST OBSERVATE A SE LOCALIZA ÎN ȚESUTURILE TUMORALE "IN VIVO"

Porfirina	Lanț lateral									Observații
	1	2	3	4	5	6	7	8	Meso	
Hp	M	He	M	He	M	P	P	M	M	
HpDME	M	He	M	He	M	PMe	PMe	M	H	
Up	A	P	A	P	A	P	P	A	H	Injectate după preîncorporarea în liganzi
TPPS	H	H	H	H	H	H	H	H	BS	Suspectă efecte neuro-toxice
HpD	Amestec porfirine									Cea mai utilizată în PDT

Abrevierile folosite în tabelul 1 sunt următoarele:

A: $-CH_2-COOH$
BS $-4-SO_3-C_6H_5$
HE: $-CHOH-CH_3$
PMe: $-CH_2-CH_2-COOCH_3$;
H: -H
M: $-CH_3$
P: $-CH_2-CH_2-COOH$

Cu toate acestea numai porfirinele cu o hidrofobicitate moderată (coeficient de partiție *n*-octanol/apă > 8) sunt fotosensibili în tumori în vivo [6]. Se cunoaște că porfirinele hidrofilice cum ar fi uroporfirina, nu pot traversa membrana citoplasmatică și nu pot penetra celulele tumorale în proporție mare.

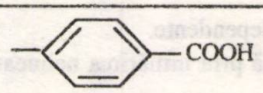
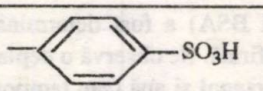
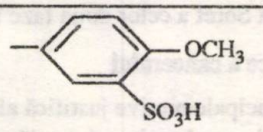
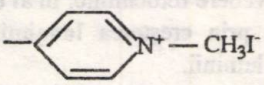
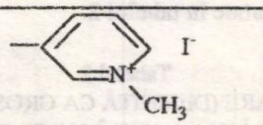
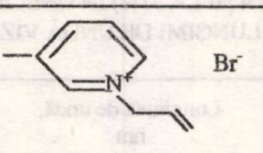
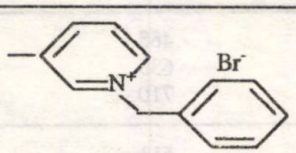
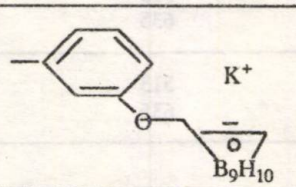
În PDT clinic hematoporfirina (Hp) și derivații săi HpD sunt cei mai utilizați agenți fototerapeutici. Din nefericire ambele porfirine conțin cantități apreciabile de impurități de tip porfirinic, care uneori au excelente proprietăți de localizare tumorală [7]. Nici chiar cel mai recent medicament introdus Photofrin II (o fracție izolată cromatografică din HpD) nu este perfect pur [8].

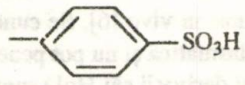
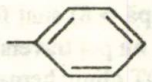
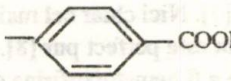
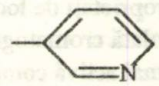
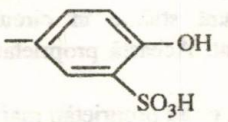
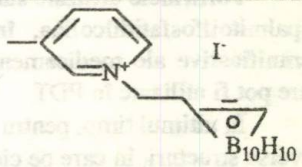
Cea mai activă componentă HpD pare a fi hematoporfirina dimer (DHE) de tip ester sau eter [8-10].

Porfirinele utilizate sunt solubile în apă, ele au fost anterior încorporate în lipozomi unilamelari de dipalmitoilfosfatidilcolina, în acest fel sunt stabile în circuitul sangvin fără a prezenta legături semnificative ale medicamentului încorporat. Această proprietate lărgește numărul și tipul porfirinelor care pot fi utilizate în PDT.

În ultimul timp, pentru a găsi porfine, ce au proprietăți mai bune de reținere în celule, s-au sintetizat diverse structuri, în care pe ciclul tetrapirolic au fost introduși diverși radicali, în pozițiile α, β, γ, δ, (unde α, γ, δ = R^1, iar β = R^2) în restul pozițiilor de pe macrociclu fiind câte un atom de hidrogen.

Astfel, s-au putut obține porfirine ce au un spectru larg de proprietăți, multe din acestea influențând procesul de reținere în celulele tumorale, cât și procesul de fotoexcitare, ce este determinant în terapia fotodinamică.

Nr. crt.	R^1	R^2
I		R^1
II		R^1
III		R^1
IV		R^1
V		R^1
VI		R^1
VII		R^1
VIII		R^1

IX		
X		
XI		

Se presupune că proprietăţile moleculare ale derivaţilor de porfirine sunt răspunzătoare în procesul de absorbţie în tumori. Principalele proprietăţi, ce influenţează acest proces, sunt:

- hidrofobicitatea;
- autoagregarea;
- legarea de proteine.

Unele din aceste proprietăţi pot fi interdependente.

Autoagregarea a fost determinată prin urmărirea nelinearităţii valorii absorbţiei la banda Soret în funcţie de concentraţie.

Legarea de proteine (cum ar fi BSA) a fost determinată prin urmărirea benzii Soret în urma adăugării de proteine la o soluţie de porfirină. Se observă o deplasare spre roşu cu 3 până la 8 nm.

Coeficientul de partiţie între 1-octanol şi apă (sau tampon 0,01 M Tris-HCl 7,5) a fost determinat tot prin măsurători de absorbţie la banda Soret a celor două faze în urma adăugării de porfirină.

Aspectele fizice ale terapiei fotodinamice a cancerului

Aşa cum s-a menţionat, două principale motive justifică alegerea luminii roşii pentru PDT. În prima fază cromoforii endogeni nu absorb lumina cu lungime de undă peste 600 nm [19]; o excepţie notabilă este melamina care este inertă din punct de vedere fotochimic. În al doilea rând abilitatea luminii vizibile de a penetra în ţesuturile biologice creşte prin creşterea lungimii de undă în principal la descreşterea importanţei proceselor de împrăştiere a luminii.

Estimarea cuantică a penetrării lungimilor de undă în diferite ţesuturi a fost investigată pe diferite grupe; câteva date fizice [20] sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

ADÂNCIMEA DE PENETRARE (DEFINITĂ CA GROSIMEA NECESARĂ PENTRU REDUCEREA INTENSITĂŢII LA 37%) ÎN UNELE ŢESUTURI BIOLOGICE PENTRU LUNGIMI DE UNDĂ VIZIBILE [20]

Ţesut	Lungimea de undă, nm	Adâncimea la penetrare, nm
Creier normal (persoane de 68 ani)	488 635 710	1,3 4 4,7
Meningită (persoane de 67 ani)	513 635	0,8 1,8
Glioblastoma (persoane de 40 ani)	513 635	0,7 2,6

În practică, iradierile "in vivo" sunt realizate prin utilizarea luminii de 620-630 nm care corespunde cu picul benzii de absorbție de cea mai joasă energie a Hp și HpD. Sursa de lumină poate fi un laser cu argon și colorant sau aur - vapor (ultimul emite lumină de 628 nm). Se pot utiliza sursele de lumină cu emisie spectrală largă, echipate cu set de filtre optice pentru a izola domeniul de lungimi de undă dorite. Utilizarea sursei laser este esențială pentru fototratamentul tumorilor interioare cum ar fi PDT endoscopic unde lumina este orientată pe poziția iradiată via cablu de fibre optice cuplat la sursa de lumină.

Doza totală de lumină furnizată depinde de lumina și proprietățile optice ale tumorii, deci dozele de 100 J/cm^2 sunt suficiente în cazul tumorilor mici (diametrul sub 1 cm), în timp ce pentru tumori mai mari valoare dozei depășește 800 J/cm^2 [21].

Pe de altă parte viteza dozei are o importanță critică pentru succesul PDT. Vitezele mai mari pot duce la efecte termice care ar putea acoperi procesele fotochimice tipice ale PDT și o posibilă distrugere a țesutului din jurul tumorii lipsit de porfirină.

Deși riscul hipertemiei nu poate fi cu acuratețe prevăzut pentru un țesut dat, o doză sub o valoare prag de 300 mV/cm^2 este nerecomandabilă pentru PDT [20].

Aspecte fotofizice ale terapiei fotodinamice a cancerului

Procesele fotofizice, urmate de absorbția luminii roșii de către porfirina localizată pe tumoare sunt arătate în figura 3. După cum se observă unul din intermediarii fotoreactivi este reprezentat de starea triplet a porfirinei, care este un exemplu tipic de sensibilizator fotodinamic [2]. Randamnetul cuantic de fotogenerare al tripletului este de 0,8 pentru Hp, dar această valoare poate descreşte apreciabil la formarea agregatelor Hp, lucru care se întâmplă deseori în sistemele biologice [22]. Valoarea randamentului cuantic de obținere a stării triplet a porfirinei din HpD depinde de compoziția acestuia, ca și de faptul că HpD are tendința de a forma specii dimere și oligomere. Oricum, eficiența ca fotosensibilizator a HpD este mai mică decât a Hp "in vitro" [22].

Așa cum se observă în figura 3, pentru tripletul porfirinei sunt posibile 2 căi de reacție: în mecanismul de tip I colorantul triplet reacționează cu substratul apropiat, ducând la specii radicalice; în mecanismul de tip II derivatul de oxigen cu cea mai înaltă cititoxicitate, oxigenul singlet, se formează prin transfer electronic de la tripletul porfirinei la starea de bază a oxigenului. În ambele cazuri țintele cele mai facile sunt cele care conțin sulfuri sau arene și reziduuri de aminoacizi heterociclici, lipide nesaturate sau steroizi [4]. Bazele guaninice sunt, de asemenea, susceptibile la atacul fotodimanic. Acizii nucleici nu suferă distrugeri fotooxidative "in vivo".

Mecanismele de tipul I și II sunt influențate de mulți factori, dintre care: proprietățile de microdezvoltare ale coloranților, precum și ale moleculelor de substrat. Ca o consecință nu se poate descrie un mecanism general valabil, care să descrie sistemul biologic complex. S-a observat indirect că oxigenul singlet joacă un rol important în PDT [22].

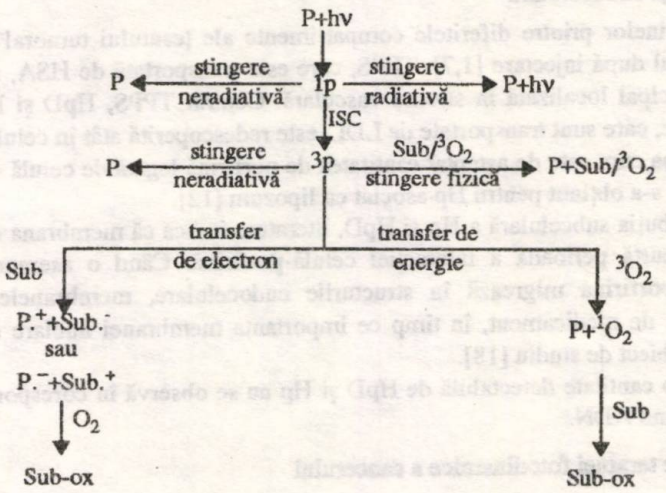


Fig. 3. Reprezentarea schematică a proceselor fotofizice care implică drept fotosensibilizatori porfirina
Sub-ox: substratul oxidat;
P, ^{1}P, ^{3}P: starea de bază, primul singlet excitat, starea triplet a porfirinei;
$^3O_2$, $^1O_2$: starea triplet și cel mai jos singlet excitat al oxigenului.

Proprietăţile farmacocinetice ale porfirinelor

Transportul sanguin

Aşa cum se vede în figura 4 porfirinele sunt administrate la pacienţi prin injecţie, doza administrată variază între 1-5 mg/kg corp. Această doză depinde de eficienţa de localizare a porfirinei în tumoare şi de mărimea tumorei, ce trebuie tratată prin PDT. Porfirinele injectate devin asociate cu diferite serum proteine.

În particular, serum albumină umană şi hemopexina, care sunt responsabile pentru transferul "in vivo" al porfirinelor produse biosintetice (de exemplu protoporfirina sau hemina), dau complecşi stabili cu Hp şi HpD [11]; mai recent lipoproteinele au fost identificate ca transportori importanţi ai porfirinelor lipofilice in serum [12-13].

Natura transportului controlează proprietăţile farmacocinetice ale porfirinelor: serum albumina umană competiţionează cu celulele tumorale pentru legarea porfirinei; pe de altă parte LDL şi precursorii lor metabolici VLDL distrug preferenţial porfirina asociată cu ţesuturile hiperproliferate care au un număr mai mare de receptori LDL în comparaţie cu ţesuturile normale. În final, HDL pare a fi responsabil pentru persistenţa prelungită (până la 4 săptămâni) a fracţiei 10-20% a porfirinei injectate.

În general aproape 80% din Hp sau HpD injectat este eliberat din serum cu un timp de înjumătăţire de 14-16 h fiind fie eliminat pe cale biliară, sau împrăştiat în ţesuturi [15].

Situaţia este substanţial diferită în cazul porfirinelor încorporate în liposomi, care devin selectiv asociate cu lipoproteinele serice [15], probabil ca o consecinţă a interacţiei specifice între vezica fosfolipidică şi membrana lipidică a lipoproteinelor. Acest fapt duce la o retenţie mai mică a medicamentului din serum, aşa cum se observă şi o reţinere mai specifică în ţesutul tumoral.

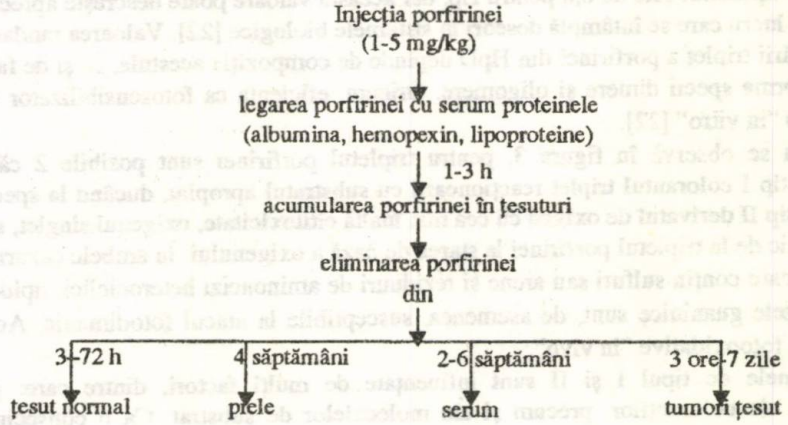


Fig. 4. Reprezentarea schematică a proprietăţilor farmacocinetice ale porfirinelor

Distribuţia endotisulară şi endocelulară

Distribuţia porfirinelor printre diferitele compartimente ale ţesutului tumoral depinde de natura transportului şi de timpul după injectare [1,7]. TPPS, care este transportată de HSA, nu intră în celulele tumorale şi este în principal localizată în stroma vasculară. Contrar TPPS, HpD şi Hp sau cel puţin o fracţie a acestor porfirine, care sunt transportate de LDL, este redescoperită atât în celulele endoteliale, cât şi în cele neoplastice. Aşa cum este de aşteptat cantitatea de porfirină legată de celulă creşte în funcţie de timp. Aceeaşi observaţie s-a obţinut pentru Hp asociat cu lipozom [12].

Referitor la distribuţia subcelulară a Hp şi HpD, literatura indică că membrana citoplasmatică este prima ţintă pentru o scurtă perioadă a interacţiei celulă-porfirină. Când o asemenea interacţie este prelungită câteva ore porfirina migrează în structurile endocelulare, membranele mitocondriale şi lisosomale fiind afectate de medicament, în timp ce importanţa membranei nuclare ca loc de legare a porfirinei este încă un subiect de studiu [18].

În orice caz nici o cantitate detectabilă de HpD şi Hp nu se observă în corespondenţa cu celelalte structuri nucleare incluzând ADN.

Aspecte fotobiologice ale terapiei fotodinamice a cancerului

Hp şi HpD sunt localizate preferenţial în membranele celulare; deci este de înţeles că constituenţii membranei sunt modificaţi în etapele fotosensibilizării cu porfirine a ţesuturilor tumorale [23].

Hidro - şi endo - peroxizii derivaţi de la lipidele şi steroidele nesaturate, la fel ca şi fotoaducţii covalenţi proteină-proteină au fost identificaţi ca produşi de reacţie. Aceste modificări chimice pot cauza

alterarea permeabilității membranei, care se poate vedea prin fragilitatea osmotică și eventuala citoliză.

În țesuturile tumorale fotoprocesele implică atât celulele endoteliale cât și neoplastice deci, în timpul PDT distrugerea vasculară însoțește invariabil distrugerea directă a celulei. Ca rezultat, la scurt timp după iradiere țesutul tumoral devine hemoragic și dezvoltă o coagulare celulară masivă.

În același timp absența distrugerilor fotobiologice la nivelul zonei sănătoase din jurul tumorii facilitează refacerea țesutului normal după dispariția escarei formate inițial.

Mai mult de atât, când tratamentul original a cauzat numai un răspuns parțial al țesutului tumoral PDT se poate repeta; în general intervalul între două cicluri PDT ar trebui să fie mai mare de o lună pentru a nu produce o fotosensibilizare mare a pielii.

Pentru experiențele "in vitro" s-a găsit că absorbția primară a porfirinelor este realizată prin încorporarea lor în membrana celulară și, secvențial, în alte membrane și în interiorul celulei. Un rol important în acest proces de absorbție îl au și receptorii pentru LDL.

În cazul experimentărilor "in vivo" trebuie să se țină seama și de alți factori cum ar fi absorbția competitivă a altor celule, legarea de serum proteine, permeabilitatea relativă.

Aspectele clinice ale terapiei fotodinamice a cancerului

Prin PDT au fost tratați peste 5 000 pacienți cu afecțiuni tumorale și mulți dintre aceștia au fost vindecați prin acest tratament. Deci se poate concluziona că PDT este o tehnică promițătoare.

În general, au fost obținute efecte curative în cazul tumorilor superficiale cu extindere limitată, cum ar fi carcinomele "in situ" sau carcinome ușor extinse ale mucoaselor orale și bronhiale.

Pe de altă parte, PDT este adesea utilizat pentru vindecarea tumorilor obstructive ale bronhiilor sau esofagului ca și a tumorilor inoperabile.

O altă aplicație promițătoare a PDT este reprezentată prin combinarea cu tratamentul chirurgical al tumorilor, în scopul de a realiza o sterilizare mai bună a tumorilor. În general, selecția pacienților pentru PDT este facilitată de observația că tratamentul anterior al pacientului cu radio sau chemioterapie nu afectează eficacitatea sau mecanismul de acțiune al PDT.

Bibliografie

1. SPIKES, J.D., Primary Photoprocess in Biology and Medicine, (Ed. by R.V. Bensasson et al.) Plenum Press, New York, 1985, p. 209
2. SPIKES, J.D., Ann. N.Y. Acad. Sci., **224**, 1975, p. 496
3. PARRISH, J.A., Invest. Dermatol, **77**, 1981, p. 445
4. JORI, G., SPIKES, J.D., Topics in Photomedicine (Ed. by K.C. Smith) Plenum Press, New York, 1984, p. 183
5. BOMMER, J.C., SVEJDA, A.J., PETRYCA, Z.J., BURHAM, B.F. și SPIKES, J.D., Photodynamic Therapy of Tumors and Other Diseasés (Ed. by G. Jori and Perria), Edizioni Libreria Progretto, Padova, 1985, p. 203
6. KESSEL, D., Biochem. Pharmacol., **33**, 1984, p. 1389
7. DOUGHERTY, T.J., Photochem. Photobiol, **38**, 1983, p. 377
8. DOUGHERTY, T.J., POTTER, W.H. și WEISHAUPT, K.R., Porphyrins in Tumors Phototerapy (Ed. by A. Andreoni and R. Cubeddu) Plenum Press, New, York, 1984, p. 23
9. KESSEL, D., Photodynamic Therapy of Tumors and Other Diseases (Ed. by G. Jori and C.A. Perria) Edizioni Libreria Progretto, Padova, 1985, p. 203
10. JORI, G., REDDI, E., COZZANI, I. și TOMIO, L., Br. J. Cancer, **53**, 1986, p. 53
11. JORI, G., Photodynamic Therapy of Tumors and Other Diseases (Ed. by G. Jori and C.A. Perria) Edizioni Libreria Progretto, Padova, 1985, p. 203
12. JORI, G., BELTRAMINI, M., REDDI, E., SALVATO, B. și PAGNAN, A., Cancer Lett. **24**, 1984, p. 291
13. REYFTMANN, J.P., MORLIERE, P., SANTUS, R., DUBERTET, L. și LAGRANGE, D., Photochem. Photobiol., **40**, 1984, p. 721
14. SLATER, H.R., McKINNEY, L., PACKARD, C.J. și SHEPHERD, J., Arteroisclerosis, **4**, 1984, p. 604
15. BAREL, A., JORI, G., PERIN, A., PAGNAN A. și BIFFANTI, S., Cancer Lett. **32**, 1986, p. 145
16. WHAREN, R.E., ANDERSON, R.E. și LAWS, E.R., Neurosurgery, **12**, 1983, p. 446
17. KESSEL, D., Photochem. Photobiol, **39**, 1984, p. 851
18. MOAN, J., Lasers Med. Sci., **1**, 1986, p. 5
19. REGAN, J.D. și PARRISH, J.A., The Science of Photomedicine, Plenum Press, New York, 1982
20. DOIRON, D.R., SVAASAND, L.O. și PROFIO, A.E., Porphyrin Phootosensitization, Ed. by D. Kessel and T.J. Dougherty), Plenum Press, New York, 1983, p. 63
21. BOULNOIS, J.L., Lasers Med. Sci., **1**, 1986, p. 47
22. RODGERS, M.A.J., Photodymanic Therapy of Tumors and Other Diseases (Ed. by G. Jori and C.A. Perria), Edizioni Libreria Progetto, Padova, 1985, p. 203
23. DUBBELMAN, T.M.A.R., De GOEJI, A.F.M.P., CHRISTIANSE, K. și VAN STEVENINCK, J., Biochim. Biophys. Acta, **649**, 1981, p. 310

Intrat în redacție: 21 II 1995

STELIANA MAXIM
AURELIA FLONDOR
ION BUNIA
ŞTEFAN DANILEVICI
MĂRIOARA SEVERIN
ELENA PENCIUC

Pectina obţinută prin extracţia acidă a marcului de mere

C.Z.: 547.458.88:664.292

The paper presents the physico-chemical characteristics of the pectine got by acid extraction from apple-pulp. The hydrolysis degree varies between 17.97 and 92.76, thus confirming the fact that the Romanian product covers the whole pectines composition range, namely strong, medium and weak methoxylated ones.

The samples gelling capacity, determined in the absence of the Ca^{2+} ions, varies between 170.0 and 350.0 g sugar/1 g pectine, values that prove quality of efficient gelling agent for the food industry.

Pectina este un produs natural complex format din următoarele trei polizaharide [1]:

- Galacturonan, un polimer linear format din unităţi de acid α-D-galacturonic legate (1→4), în întregime sau parţial hidrolizate;
- un polimer ramificat compus din unităţi L-arabinofuranozice;
-Galactan, un polimer linear ce are în principal unităţi D-galactopiranozice, dar şi câteva unităţi de L-ramnoză în poziţii diferite.

Esterul metilic galacturonanului (fig. 1) este responsabil de capacitatea de gelifiere a pectinei.

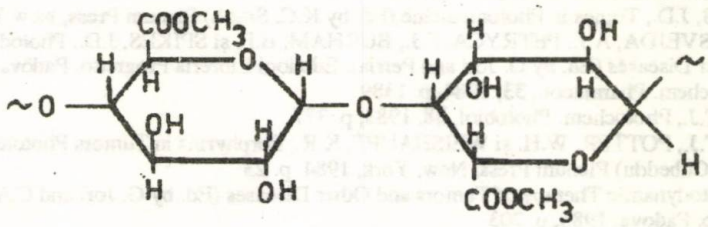


Fig.1. Esterul metilic al galacturonanului

Principala utilizare a pectinei este aceea de agent de gelifiere [2-10] în industria alimentară. De asemenea, pectina se poate utiliza în industria farmaceutică la condiţionarea medicamentelor [11-13], ca substituit al plasmei sangvine[14-16] sau chiar ca medicament în profilaxia colesteremiei [17-21] şi a intoxicaţiilor cu metale grele [22, 23].

Lucrarea de faţă prezintă caracteristicile fizico-chimice ale pectinei obţinută din marcul de măr printr-un procedeu original [24-25].

Partea experimentală

Materiale

Pentru studiu s-au folosit următoarele materiale; marc proaspăt din mere cu perioadă de stocare cuprinsă între 0 şi 8 luni; acid clorhidric 0,1N; soluţie de clorură de sodiu 2 N şi 4 N; soluţie de NaOH 0,1N.

Dr. chim. STELIANA MAXIM, ing. AURELIA FLONDOR, ing. ION BUNIA, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iaşi
Ing. ŞTEFAN DANILEVICI, ing. MĂRIOARA SEVERIN, ing. ELENA PENCIUC, Întreprinderea "CONSUC" Suceava

Metode

Pectina a fost obținută în laborator prin extracție acidă, la durată de reacție ce a variat între 2 și 6 h și la temperatură cuprinsă între 55° și 85°C, în regim static cu agitare lentă din când în când. Viscozitatea intrinsecă [η] a fost determinată la 25° în soluție apoasă de NaCl 2N cu un viscozimetru Ubbelohde cu capilară 0a și K=0,004993. Masa moleculară a pectinei a fost determinată utilizând [26, 27] următoarea relație:

$$[\eta]=0,1387 \times 10^{-11} M^{1,07}$$

Probele industriale au fost efectuate în cadrul întreprinderii "CONSUC" Suceava, pe o instalație adaptată. Gradul de hidroliză (α%) a fost determinat alcalimetric și reprezintă procentul molar al unităților carboxilice libere din macromoleculele galacturonanului calculat pentru unitatea structurală de bază ce cântărește 175 g.

Capacitatea de gelifiere (C_g) reprezintă cantitatea de zahăr măsurată în g dintr-o soluție de concentrație egală cu 75% (g/ml), gelificată perfect de 1 g pectină.

Capacitatea de gelifiere a fost determinată amestecând în eprubete volume diferite de soluție de zahăr 75% (g/ml) cu diferite volime de soluție de pectină de concentrație ce a variat între 2,5 și 5%, tamponate cu acid citric la *p*H =3,3.

După omogenizarea prin agitare a amestecului format, eprubetele test au fost imersate într-o baie de apă la o temperatură cuprinsă între 85,0 și 95°, timp de 10 min., după care au fost lăsate la temperatura camerei și observate timp de 2 h. Eprubeta în care se gelifică perfect soluția de zahăr la cantitatea minimă de pectină este considerată pentru calculul capacității de gelifiere.

Randamentul de extracție acidă (β%) a pectinei reprezintă cantitatea de pectină ce se obține din 100 g marc prelucrat.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sunt prezentate condițiile de obținere a pectinei din marcul de mere stocat 30 zile, gradul de hidroliză (α %) și randamentul de extracție (β %) a acesteia. Din datele acestui tabel se constată faptul că din mere cu aceeași perioadă de stocare, în regim termic diferit și variind concentrația de extractant (soluție de HCl) se poate obține pectină al cărei grad de hidroliză poate varia între 42,42 și 92,76%. Altfel spus, la o temperatură cuprinsă între 75° și 85°C și la concentrația extractantului cuprinsă între 2,70 și 2,90 % se obține pectină slab metoxilată (tabelul 1, poz. 2-6), iar la o temperatură cuprinsă între 55° și 75° și la concentrația extractantului cuprinsă între 2,15 și 2,40%, se poate obține pectină mediu metoxilată. Randamentul de extracție variază între 0,55 și 0,74%, valori ce se apropie de conținutul natural al substanțelor pectice în mere [28].

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE OBȚINERE, RANDAMENTUL DE EXTRACȚIE ȘI GRADUL DE HIDROLIZĂ ALE UNOR PROBE DE PECTINĂ OBȚINUTE DIN MERE GOLDEN CU PERIOADA DE STOCARE DE 30 ZILE

Nr.	Cod proba	Condiții de obținere			Grad de hidroliză
		temperatura, °C	durată , h	concentrație soluție de HCl %, g/ml	
1	P_1	55-65	6,0	2,15	42,43
2	P_2	65-75	5,0	2,80	69,74
3	P_3	65-75	5,0	2,80	69,50
4	P_4	75-85	6,5	2,88	92,76
5	P_5	75-85	4,0	2,90	87,73
6	P_6	75-85	5,0	2,70	81,24
7	P_7	65-75	5,0	2,40	55,35

Tabelul 2

RANDAMENTUL DE EXTRACȚIE (β%) ȘI GRADUL DE HIDROLIZĂ ALE UNOR PROBE DE PECTINĂ OBȚINUTE LA SCARĂ PILOT ȘI INDUSTRIAL

Condiții de reacție: *t* cuprins între 65 și 75°C; durata procesului - 4 h; perioada de stocare a merelor: probele P_{11}-P_{18} și P_9 - 30 zile, probele P_{19-22} și PI_3 - 6 luni

Nr.	Cod probă	Concentrația soluției de HCl, % g/ml	Grad de hidroliză, α%	Randament de extracție, β%
1	P_{11}	2,65	48,47	0,46
2	P_{12}	1,54	17,95	0,48
3	P_{13}	2,80	35,56	0,57
4	P_{14}	1,90	38,40	0,67
5	P_{15}	2,62	36,07	0,55
6	P_{16}	2,75	42,45	0,51
7	P_{17}	2,75	46,12	0,42
8	P_{18}	2,46	43,15	0,51
9	P_{19}	2,58	53,68	0,45
10	P_{20}	2,26	65,59	0,53
11	P_{21}	2,71	70,97	0,48
12	P_{22}	2,48	70,97	0,52
13	PI_1 [a]	2,76	45,50	0,56
14	PI_3 [a]	1,80	37,64	0,67

[a] probe de pectină obținute în instalație industrială

În tabelul 2 sunt prezentate valorile gradului de hidroliză și randamentul de extracție a pectinei obținută din mere cu perioadă de stocare diferită, în condiții de temperatură identice și concentrații diferite ale extractantului. Datele acestui tabel sugerează posibilitatea de control al gradului de hidroliză a pectinei prin concentrația extractantului.

Astfel, la o concentrație de extractant relativ mică, egală cu 1,54 și 1,80% (probele P_{12} și PI_3) se obține pectină puternic sau mediu metoxilată utilizând mere stocate 30 zile sau 6 luni. La o concentrație de extractant ceva mai ridicată, cuprinsă între 2,26 și 2,90 se obține, din mere stocate 30 zile, pectină mediu metoxilată (probele P_{11}, P_{13}-P_{18}), în timp ce din mere stocate 6 luni, pectina se apropie de domeniul produșilor slab metoxilați (probele P_{19}-P_{22}). Acest rezultat poate fi pus pe seama fragmentării în timpul stocării a macromoleculelor pectice, datorată prezenței enzimelor conținute în fruct, proces care ușurează acțiunea extractantului.

Randamentul de extracție a pectinei este cuprins între 0,42 și 0,67 %, valori ce probează eficiența procedeului de extracție a acesteia.

În figura 2 se prezintă dependența viscozității reduse a soluțiilor probelor de pectină obținute la scară pilot, din mere stocate 30 zile (curbele *2-7*) și la concentrații diferite de extractant, comparativ cu o probă de import (curba *1*).

Din datele acestei figuri se poate constata faptul că viscozitatea redusă a soluției de pectină din import se așează intermediar viscozității reduse a soluțiilor probelor de pectină obținută la scară pilot. Utilizând pentru extracție concentrații relativ scăzute (curba *3*) sau medii (curbele *4* și *5*) de extractant, se obține pectină puternic sau mediu metoxilată, ale cărei soluții prezintă viscozități relative de valoare ridicată. Aceste rezultate fac să se presupună că în aceste condiții legăturile (1-4 α-D-galacturonice ale

macromoleculelor pectice sunt mai puțin afectate. Dimpotrivă, la concentrații mai ridicate de HCl (curbele *6* și *7*) are loc, pe lângă hidroliza grupărilor esterice, scindarea mai avansată a macromoleculelor pectice, determinând valori mai scăzute ale viscozității reduse.

Figura 3 prezintă dependența viscozității reduse (η_{sp}/C) în funcție de concentrația soluțiilor probelor de pectină obținute din mere stocate timp de 6 luni, la concentrații de extractant cuprinse între 1,80 și 2,80% (curbele *1-5*), comparativ cu proba de pectină din import (curba *6*).

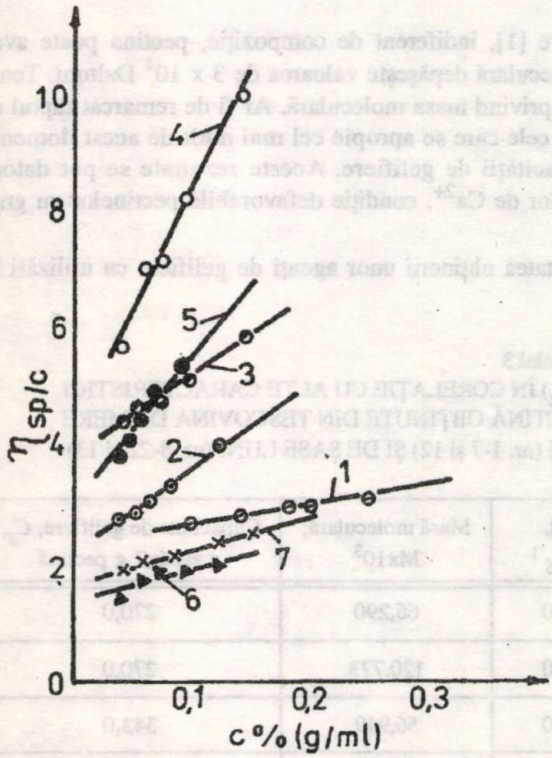


Fig.2. Dependența viscozității reduse (η_{sp}/C) în funcție de concentrația soluției probelor de pectină obținute din mere stocate 30 de zile, la diferite concentrații ale soluției de acid clorhidric (C_{HCl}).

Condiții de extracție: temperatura cuprinsă între 65-75°, durata 4 h

1 -pectină import (PS), α =15,89;
2 - P_{11}, C_{HCl}=2,65, α=48,47;
3 - P_{12}, C_{HCl}=1,54, α =17,95;
4 - P_{17},C_{HCl}=2,75, α=46,12;
5 - P_{15}, C_{HCl}=2,75, α = 36,04;
6 - P_{14},C_{HCl}=2,90, α=38,40;
7 - P_{13}, C_{HCl}=2,83, α =35,56

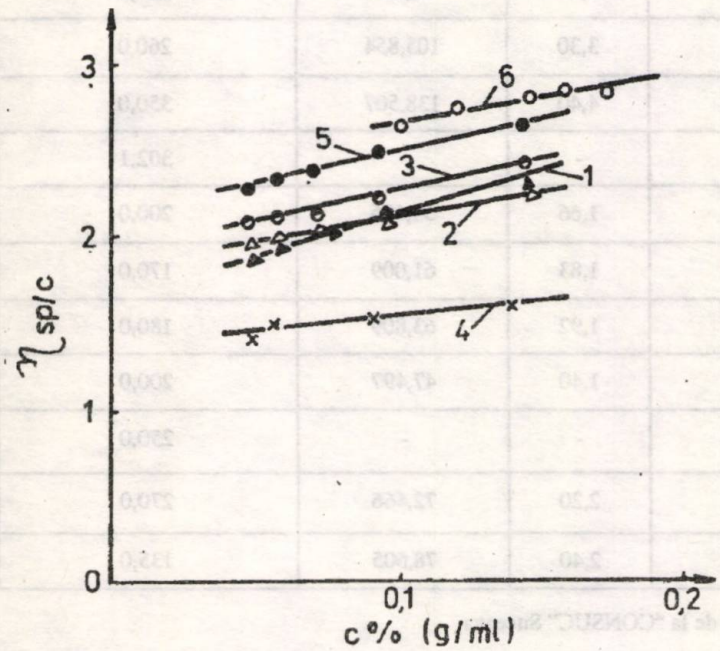


Fig.3. Dependența viscozității reduse ($\eta_{sp/C}$) în funcție de concentrația soluțiilor unor probe de pectină obținută din mere stocate 6 luni, la diferite concentrații ale extractului (C_{HCl}).

Condiții de extracție: temperatura între 65-75°, durată 4 h

1 - P_{19}, α = 53,68, C_{HCl} = 2,58;
2 - P_{20}, α =65,59, C_{HCl} = 2,26;
3 - P_{21}, α = 70,97, C_{HCl}= 2,71;
4 - P_{22}, α=70,97; C_{HCl}=2,80;
5 - probă industrială (PI_3), α=37,64, C_{HCl}=1,80;
6 - probă import (PS), α=15,89

Din datele figurii 3 se poate constata faptul că toate probele de pectină obținute din mere stocate 6 luni au viscozități reduse mai mici decât proba din import. Valorile relativ scăzute ale viscozității reduse probează posibilitatea de fragmentare a macromoleculelor pectice în timpul stocării.

Datele prezentate în figurile 1 şi 2 au fost utilizate pentru calcularea viscozităţii intrinseci[η], necesară determinării masei moleculare a probelor de pectină.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile capacităţii de gelifiere (C_g) a probelor de pectină şi caracteristicile fizico-chimice, care pot influenţa acest parametru. Din datele tabelului 3 se constată în primul rând că toate probele obţinute au capacitatea de gelifiere mai mare decât proba importată în ţară.

Pectina din import este puternic metoxilată, în timp ce probele de laborator acoperă întreaga paletă de compoziţii de la slab metoxilice (nr. 10 şi 11), mediu metoxilice (nr.1, 3-9 şi 12,13) şi puternic metoxilice (nr. 2).

Deşi implică mecanisme diferite de gelifiere [1], indiferent de compoziţie, pectina poate avea capacitatea de gelifiere bună [3-10], dacă masa moleculară depăşeşte valoarea de 3 x 10^4 Daltoni. Toate probele prezentate în tabelul 3 îndeplinesc condiţia privind masa moleculară. Ar fi de remarcat faptul că probele de pectină slab metoxilate (nr. 10 şi 11) sau cele care se apropie cel mai mult de acest domeniu (nr. 8 şi 9) au valori relativ mai scăzute ale capacităţii de gelifiere. Aceste rezultate se pot datora faptului că testele au fost efectuate în absenţa ionilor de Ca^{2+}, condiţie defavorabile pectinelor cu grad mare de hidroliză.

Datele prezentate în tabelul 3 atestă posibilitatea obţinerii unor agenţi de gelifiere cu utilizări în industria alimentară.

Tabelul 3

VALORILE CAPACITĂŢII DE GELIFIERE (C_g) ÎN CORELAŢIE CU ALTE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE UNOR PROBE DE PECTINĂ OBŢINUTE DIN TESCOVINA DE MERE CU PERIOADĂ DE STOCARE DE 30 DE ZILE (nr. 1-7 şi 12) ŞI DE ŞASE LUNI (nr. 8-22 şi 13)

Nr.	Cod probă	Grad de hidroliză, α%	[η], ml g^{-1}	Masă moleculară, Mx10^3	Capacitate de gelifiere, C_g, g zahăr/1 g pectină
1	P_{11}	48,47	2,00	66,290	270,0
2	P_{12}	17,95	3,80	120,773	270,0
3	P_{13}	35,56	1,70	56,949	343,0
4	P_{14}	38,40	1,40	47,498	325,0
5	P_{15}	36,07	3,30	105,854	260,0
6	P_{17}	46,12	4,40	138,507	350,0
7	P_{18}	43,15	-	-	302,1
8	P_{19}	53,68	1,66	55,696	200,0
9	P_{20}	65,59	1,83	61,009	170,0
10	P_{21}	70,97	1,92	63,809	180,0
11	P_{22}	70,97	1,40	47,497	200,0
12	PI^a_1	45,50	-	-	250,0
13	PI^a_3	37,64	2,20	72,466	270,0
14	PI^b	15,59	2,40	78,605	135,0

a) probe efectuate în instalaţia industrială de la "CONSUC" Suceava

b) probă de pectină import

Concluzii

1. Datele prezentate au scos în evidență posibilitatea de control al gradului de hidroliză a pectinei prin concentrația extractantului.

2. Valoarea gradului de hidroliză (α %) atestă posibilitatea de obținere a unei game largi de compoziții acoperind domeniul pectinelor slab, mediu sau puternic metoxilate.

3. Masa moleculară a probelor de pectină obținută prin extracția acidă a tescovinei din mere este cuprinsă între $47,40 \times 10^3$ și $138,50 \times 10^3$, valori ce justifică încadrarea acestora în categoria agenților de gelifiere.

4. Capacitatea de gelifiere a probelor de pectină a fost cuprinsă între 170,0 și 343,0 g zahăr/1 g pectină, valori ce măsoară eficiența ridicată a agenților de gelifiere obținuți.

Bibliografie

1. ***, Enciclopedia Polymer Sci.Technol. **11**, p.418
2. PEDESSON, J.K., Food Chem., **6**, nr. 1, 1980, p. 77
3. SAITAMA,J.K.K., J.K.T.K. JP 80.165.760 (Cl. A23L1/80) 1980
4. xxx General Foods Co. U.S. 4.268.533(Cl. A23L1/06) 1981
5. xxx Kibun Co. Ltd. J.K.T.K. JP 81 15.654 (Cl.A23L1/00) 1981
6. xxx Aoba Chem. Ind. Co. Ltd. J.K.T.K. JP 6.342.656 (Cl. A23L1/06) 1988
7. KUWABASA,K., J.K.T.K. JP 6.368.058 (Cl. A23L1/325) 1988
8. xxx Calpia Food Ind. Co. Ltd. K.J.K. F.K. JP 63.160.559 (Cl. A23L1/06) 1988
9. DAUSA,A. J.NOVAC SERUBEROVA, Brevet R.S.Cehoslovacă, C.S. 249.013 (Cl. C08B 35/00) 1988
10. xxx General Foods Co. U.S. 4.800.096 (Cl. A23L1/06) 1989
11. TOKAHASHI,Y., NABURU,N. și NAGAI,T., Chem. Pharm.Bull., **29**, nr.2, 1981, p.829; C.f. CA Bio. **94**, nr.22, 180583, 1981
12. TOKAHASHI,Y., NABURU,N. și NAGAI,T., Chem. Pharm.Bull.,**31**, nr.3, 1983, p.1040; Cf CA Bio **99**, nr.6, 39810, 1983
13. YOUNG,S,KU; S.Y. Chim., Yakkak Hoechi, **33**, nr.3, 1989, p.191, Cf. CA Bio, **95**, nr. 16, 138466, 1981
14. YU. SHOW CHIN și WANG HSU MING, Yao. Hsueh Tung.pas, **16**, nr.2, 1980 p.42; cf CA Bio, **95**, nr. 6, 138466, 1981
15. YU. SHOW CHIN Yao. Hsueh Tung.pas, **15**, nr. 81, 1980, p. 42; cf. CA Bio, **95**, nr. 6, 49372, 1981
16. LEEDS, A.R., RALPHS, N.D.L., Laneet, **1**, 1981, p.1075 cf. CA Bio **95**, nr.11, 91152, 1981
17. MANISOV, B.M. CERDA,J.J., J.Am.Chem.Nutr., **34**, nr.1, 1981, p.50
18. BAKES,K.A., Asc.Symp. nr.143, Ser. 1989, (Citrus Nutr. Anal.) p.109; cf. CA Bio **94**, nr.7, 45620, 1981
19. BARTNIKOWASKA,B. și MICHALIK,A., Pol.Tyg.Lek., **36**, nr.1, 1981, p.33; cf. CA Bio **95**, nr.5, 34973, 1981
20. KAO SUNG L. și SANTON,P., Nutr.Rep.Int., **24**, nr.2, 1981, p.395; cf. CA Bio, **95**, nr. 15, 13180, 1981
21. KAKHNEV,N. și ISAEV,L., Farmatsya, Sofia, **31**, nr. 6, 1981, p.63
22. NACHLE,C., Kettrup,A., Stadtworko, **30**, 1980, p.29; cf. CA Bio, **95**, nr.2, 12486, 1981
23. KOHN,R., Vermir, **676**, nr.7, 1988, p.373; cf. CA Bio., **109** nr.21, 184574, 1988
24. MAXIM,S., DANILOVICI,S., SEVERIN,M., GRĂDINARU,M. și FLONDOR,A., Brevet Ro 106564, 10 decembrie 1990
25. MAXIM,S., FLONDOR,A., DANILOVICI,S., SEVERIN,M., și PENCIUC, E., Proces tehnologic industrial pentru obținerea pectinei din mere, iunie 1993
26. HOURDET,D. și MULLES,G., Carbohydrate Polymers, **7**, 1987, p. 301
27. HOURDET,D., și MULLES,G., Carbohydrate Polymers
28. BANU,C., Biotehnologii în industria alimentară, Ed. Tehnică, 1984, p.239

Intrat în redacție: 10 XII 1993

Recenzie

PETRU BODOGA, CONSTANTIN MĂRUŢOIU şi MARIA-VIRGINIA COMAN: **Cromatografia pe strat subţire. Analiza poluanţilor**, Editura Tehnică, Bucureşti, 1995, p. 160

Importanţa şi frecvenţa crescândă a problemelor legate de poluarea mediului impun aplicarea, în vederea separării şi a identificării agenţilor poluanţi, a unor metode rapide şi simple, care să se poată efectua pe cât posibil la faţa locului, chiar de către un personal cu calificare medie.

Tocmai acestor deziderate răspunde cartea întocmită de către autori. Aceasta se extinde pe 160 de pagini, având 32 de figuri şi 218 referiri bibliografice. Scopul este eminamente practic, punând la dispoziţia chimistului analist un îndrumar pe baza căruia să poată executa, într-un timp relativ scurt, o analiză - în principal calitativă - a numeroaselor substanţe ce pot polua aerul, apa, solul etc.

Structurarea materialului este echilibrată. Primele şase capitole (din totalul de 12) introduc cititorul în problematica generală a cromatografiei, cu precădere a cromatografiei pe strat subţire. Materialul prezentat în aceste prime capitole este bine sistematizat, în mod logic. Noţiunile de bază sunt clar şi precis definite. Având în vedere caracterul lucrării, aspectul teoretic al problemelor este tratat numai atât cât este necesar în vederea însuşirii şi aplicării corecte a metodei.

Faptul că aceasta este menită să se aplice cu precădere în condiţii de teren, aduce unele limitări în posibilităţile de alegere mai ales a fazelor mobile. În acest sens, este deosebit de util tabelul 3.6. prezentat în capitolul 3, unde, în funcţie de structura poluanţilor, sunt prezentate fazele mobile şi staţionare adecvate acestor condiţii.

Capitolul 7 introduce cititorul în problematica generală a poluării mediului. Prin scheme judicios întocmite, cititorul reuşeşte să aibă o privire de ansamblu asupra diferitelor tipuri de poluări şi asupra modului în care acestea intercondiţionează. Sunt apoi dezvoltate pe rând posibilităţile de care dispune metoda în depistarea calitativă şi determinarea semicantitativă a poluanţilor din atmosferă, apă, sol şi biomasă. Se insistă asupra sistemelor de poluanţi create şi utilizate în mod deliberat de om, de exemplu: medicamente în exces, droguri, băuturi alcoolice, pesticide, biostimulatori etc.

Recoltarea şi pregătirea probelor pentru analiză este tratată pe larg în capitolul 8. Tehnicilor de luare a probei li s-a dat o deosebită atenţie, ştiut fiind faptul că această fază incipientă a analizei are un impact hotărâtor asupra exactităţii rezultatelor acesteia.

Începând cu capitolul 9 se trece la prezentarea sistematică, concretă a condiţiilor de separare şi identificare a diferitelor clase de poluanţi, indicându-se pentru fiecare tip de poluant faza staţionară, faza mobilă, reactivul de vizualizare, valorile R_f corespunzătoare, precum şi limita de detecţie. Subliniem importanţa metodei în determinarea alcaloizilor, drogurilor, a tranchilizantelor şi a substanţelor halucinogene.

Separării şi identificării pesticidelor îi este consacrat capitolul 12 al lucrării. Se insistă asupra modalităţii de recoltare a acestor tipuri de poluanţi în diferite medii: apă, sol, alimente, plante sau furaje.

În limitele pe care autorii şi le propun, tema este complet tratată, fiind expusă într-un limbaj curgător, elevat. Materialul este bine ales şi deosebit de îngrijit lucrat.

În concluzie, putem afirma că această lucrare, rod al unei îndelungate experienţe în domeniu a autorilor, constituie un îndreptar preţios în rezolvarea multiplelor probleme legate de separarea şi identificarea poluanţilor. Prin tematica abordată, a cărei actualitate este de prisos să o mai subliniem, şi prin modul ei de tratare, lucrarea se adresează unui larg cerc de specialişti.

MARIA MIOŞCU

OVIDIU MAIOR
DANIELA GAVRILIU

Sinteza DL-beta-(2-fenoxatiinil) alaninei şi a derivaţilor săi

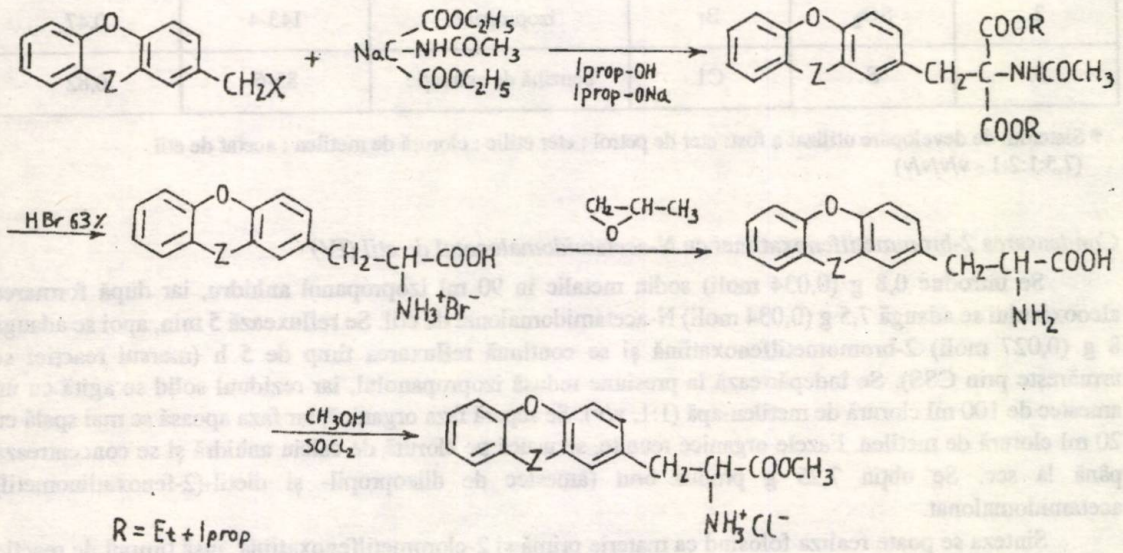
C.Z.: 547.466.2

New analogues of phenylalanine containing phenoxathiin nucleus were synthesized with some derivatives of this class.
A transesterification reaction, which occured during the synthesis of α-amino acids with diethyl acetamidomalonate (when, isopropanol is used as a reaction medium, instead of ethanol), was shown by means of H-NMR spectra.

α-Aminoacizii neproteinoformatori se bucură de o atenţie crescândă în ultimii ani în legătură cu proiectarea şi sinteza inhibitorilor enzimatici, ca medicamente potenţiale, materii prime optic active pentru o varietate de aplicaţii sintetice şi pentru studiul mecanismelor reacţiilor enzimatice.

În clasa fenoxatiinei au fost sintetizate doar N-(2-fenoxatiinoil)glicina [1], di-N(4,6-fenoxatiinoil) prolina [2], macrocicluri conţinând 2,8-dimetil-4-(carboximetil)-6-(aminometil)fenoxatiinil-10,10-dioxid şi alanină sau izoleucil-valil-glicină [3-4], precum şi heteroaroilaminoacizi ai 4-carboxifenoxatiinei cu acţiune antivirală şi citostatică [5].

În acest sens s-au preparat analogi ai fenilalaninei în care restul fenil să fie substituit cu un nucleu fenoxatiinic. Astfel sinteza DL-beta-(2-fenoxatiinil) alaninei a fost realizată pornind de la 2-halogenometilfenoxatiină şi N-acetamidomalonat de etil (schema I).



Schema 1

Prof. dr. OVIDIU MAIOR, chim. DANIELA GAVRILIU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Partea experimentală

Sinteza 2-bromometilfenoxatiinei (I)

10 g(0,046 moli) 2-metilfenoxatiină se refluxează cu 8,5 g (0,047 moli) N-bromsuccinimidă şi 0,01 g azoizobutironitril în 135 ml tetraclorură de carbon anhidră. Vasul de reacţie este iluminat cu un bec de 200 W. Succinimida se filtrează, iar filtratul se concentrează la presiune redusă până la sec. Prelucrarea reziduului uleios cu izopropanol duce la cristale alb-gălbui de 2-bromometilfenoxatiină. Se obţin 6,75 g (Rd = 49,5%) produs brut.

Temperatura de topire şi spectrul RMN sunt date în tabelele 1 şi 4.

Sinteza 2-bromometilfenoxatiinil-10,10-dioxidului (II)

9 g (0,036 moli) 2-metilfenoxatiinil-10,10-dioxid se refluxează, timp de 6 h, împreună cu 8 g (0,044 moli) N-bromsuccinimidă şi 0,01 g azoizobutironitril în 180 ml tetraclorură de carbon anhidră. Succinimida formată se filtrează, iar filtratul se concentrează la presiune redusă până la sec. Reziduul astfel obţinut se recristalizează din izopropanol. Se obţin 11,75 g (Rd = 98,8%) 2-bromometilfenoxatiinil-10,10-dioxid.

Analiză: calculat: C,48.02; H,2.78 %

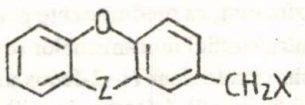
găsit: C,48,31; H,2.74 %

Sinteza 2-clorometilfenoxatiinei (III)

Sinteza s-a realizat după indicaţiile din literatură [6].

Tabelul 1

CONSTANTE CARACTERISTICE COMPUŞILOR I-III



Nr.	Z	Y	Solvent recristalizare	T_t, °C	CSS* R_f
1.	S	Br	izopropanol	104-5	0,84
2.	SO_2	Br	izopropanol	143-4	0,47
3.	S	Cl	benzină de extracţie	85-6	0,82

* Sistemul de developare utilizat a fost: eter de petrol : eter etilic : clorură de metilen : acetat de etil (7,5:1:2:1 - v/v/v/v)

Condensarea 2-brommetilfenoxatiinei cu N-acetamidomalonatul de etil (IV)

Se introduc 0,8 g (0,034 moli) sodiu metalic în 90 ml izopropanol anhidru, iar după formarea alcooxidului se adaugă 7,5 g (0,034 moli) N-acetamidomalonat de etil. Se refluxează 5 min, apoi se adaugă 8 g (0,027 moli) 2-bromometilfenoxatiină şi se continuă refluxarea timp de 5 h (mersul reacţiei se urmăreşte prin CSS). Se îndepărtează la presiune redusă izopropanolul, iar reziduul solid se agită cu un amestec de 100 ml clorură de metilen-apă (1:1, v/v). Se separă faza organică, iar faza apoasă se mai spală cu 20 ml clorură de metilen. Fazele organice reunite, se usucă pe clorură de calciu anhidră şi se concentrează până la sec. Se obţin 7,25 g produs brut (amestec de diizopropil- şi dietil-(2-fenoxatiinometil) acetamidomalonat.

Sinteza se poate realiza folosind ca materie primă şi 2-clorometilfenoxatiină, însă timpul de reacţie se prelungeşte la 10-12 h.

Produşii obţinuţi prin această reacţie de condensare sunt utilizaţi ca atare în etapa următoare de obţinere prin hidroliză a aminoacidului.

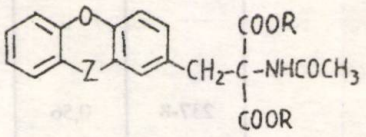
Condensarea 2-bromometilfenoxatiinil-10,10-dioxidului cu N-acetamidomalonat de etil (V)

VariantaA

0,1 g (0,04 moli) sodiu metalic se introduc în 15 ml izopropanol anhidru, iar după formarea alcoxidului se adaugă 0,84 g (0,0038 moli) N-acetamidomalonat de etil. Se refluxează amestecul de reacție timp de 5 min, apoi se adaugă 1 g (0,003 moli) 2-bromometilfenoxatiinil-10,10-dioxid, continuându-se refluxarea timp de 10 h. Amestecul de reacție este turnat peste 20 ml clorură de metilen-apă (1:1, v/v). Se separă faza organică, iar faza apoasă se mai spală cu 6 ml clorură de metilen. Fazele organice reunite se usucă pe clorură de calciu anhidră și se concentrează până la sec. Reziduul se recristalizează din izopropanol. Se obțin 0,85 g produs brut (amestec de diizopropil- și dietil-(2-fenoxatiinometil-10,10-dioxid) acetamidomalonat, care se utilizează în etapa următoare.

Tabelul 2

CONSTANTE CARACTERISTICE COMPUȘILOR IV-V



Nr.	Z[a)]	T_t, °C	CSS*	Analiza de azot [b)]	
			R_f	N calculat, %	N experimental, %
1.	S	140-2	0,64	3,06	3,22
2.	SO_2	161-3	0,05	2,86	3,03

* Sistemul de developare utilizat a fost: eter de petrol : eter etilic : clorură de metilen : acetat de etil (7,5:1:2:1 - v/v/v/v)

a) Produșii au fost purificați prin recristalizare din izopropanol;

b) N calculat, % corespunde lui R = izopropil
R = etil + izopropil

Sinteza bromhidratului de DL-beta-(2-fenoxatiinil) alanină (VI)

5,9 g (2-fenoxatiinometil) acetamidomalonat ester (IV) se hidrolizează cu 45 ml acid bromhidric 48%. După 6 h de reflux se obține un precipitat bej-închis, care se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu 6 ml acetat de etil. Se obțin 4,75 g bromhidrat de DL-beta-(2-fenoxatiinil) alanină.

Sinteza DL-beta-(2-fenoxatiinil) alaninei (VII)

2 g (0,005 moli) bromhidrat de DL-beta-(2-fenoxatiinil) alanină se tratează cu 25 ml etanol anhidru și 3 ml propilenoxid. Precipitatul astfel obținut se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu puțin etanol. Se obțin 1,25 g (Rd = 80%) DL-beta-(2-fenoxatiinil) alanină.

Sinteza clorhidratului de DL-beta(2-fenoxatiinil) alaninatului de metil (VIII)

0,5 g (0,001 moli) DL-beta-(2-fenoxatiinil) alanină se tratează cu 4 ml metanol anhidru și 0,15 ml (0,23g; 0,002 moli) clorură de tionil. Amestecul de reacție se lasă peste noapte. Precipitatul depus se filtrează la presiune redusă. Se obțin 0,57 g (Rd = 97%) produs.

Sinteza bromhidratului de DL-beta(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alanină (IX)

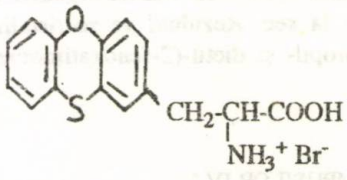
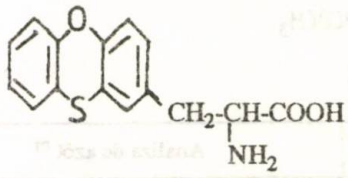
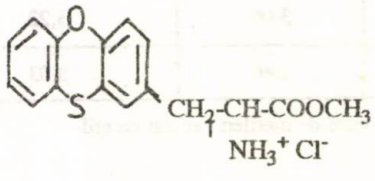
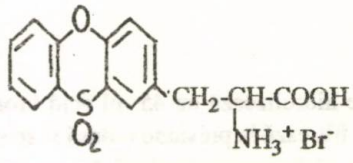
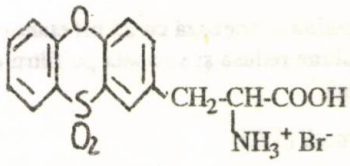
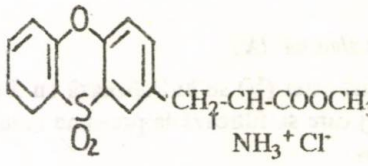
0,5 g (2-fenoxatiinometil-10,10-dioxid) acetamidomalonat ester (V) se hidrolizează cu 5 ml acid bromhidric 48%. După 2 h de refulx se obține un precipitat bej care se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu 2 ml acetonă. Se obțin 0,4 g (Rd = 90%) produs.

Sinteza DL-beta-(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alaninei (X)

0,3 g (0,7 moli) bromhidrat de DL-beta-(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alanină se tratează cu 2,5 ml etanol anhidru și 0,3 ml propilenoxid. Precipitatul astfel obținut se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu 1 ml eter etilic. Se obțin 0,2 g (Rd=83,6%) DL-beta-(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alanină.

Tabelul 3

CONSTANTE CARACTERISTICE COMPUȘILOR VI-IX

Nr.	Compus	T_t °C	CSS [a] Rf	Analiza de azot	
				N calculat, %	N experimental, %
1.		245-7	0,58	3,80	4,12
2.		237-8	0,56	4,87	4,72
3.		188-190d*	0,64	4,14	4,23
4.		250-2[b]	0,45	3,49	3,75
5.		241-2d*	0,43	4,38	4,30
6.		225-7d*	0,54	3,78	3,82

[a] Sistemul de developare utilizat este: butanol:acid acetic:apă (4:1:1 - v/v/v)

* Temperatură de topire cu descompunere

[b] Punct de topire efectuat la aparat Boetius

Sinteza clorhidratului de DL-beta-(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alaninatului de metil (XI)

0,2 g (0,6 mmoli) DL-beta-(2-fenoxatiinil-10,10-dioxid) alanină se tratează cu 2 ml metanol anhidru şi 0,07 ml (0,10 g; 0,9 mmoli) clorură de tionil. Amestecul de reacţie se lasă peste noapte. Precipitatul depus se filtrează la presiune redusă. Se obţin 0,2 g (Rd = 85,1%) produs.

Constantele fizico-chimice pentru compuşii IV-XI sunt date în tabelele 3, 4 şi 5.

- Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 în pastilă (KBr). Spectrele RMN au fost efectuate în DMSO-d_6, la un aparat BRUCKER-250 MHz.

- Cromatografia în strat subţire (CSS) s-a efectuat pe plăcuţe cu silicagel Merck. Tehnica de lucru a fost unidimensională. Developarea s-a realizat în diverse sisteme, conform celor indicate în tabelele 1-3. Vizualizarea spoturilor s-a realizat cu vapori de iod pentru compuşii care conţin nucleu fenoxatiinil-10,10-dioxid, respectiv cu H_2SO_4 concentrat pentru compuşii care conţin sulf neoxidat. Spoturile pentru aminoacizi şi esterii lor au fost detectate cu ninhidrină.

- Punctul de topire pentru compusul IX a fost determinat la aparat Boetius, celelalte puncte de topire fiind realizate la capilar, fără a fi corectate.

Rezultate şi discuţii

Datele de literatură [7-9] privind sinteza α-aminoacizilor prin reacţia de condensare între compuşi halogenaţi şi ester acetamidomalonic sodat, menţionează utilizarea ca mediu de reacţie a etanolului anhidru. În această lucrare a fost utilizat ca solvent izopropanolul anhidru, datorită randamentelor mai bune în esteri (2-fenoxatiinometil) acetamidomalonici, comparativ cu rezultatele obţinute în cazul utilizării etanolului.

Din interpretarea datelor RMN pentru produşii rezultaţi la condensarea 2-bromometilfenoxatiinei cu acetamidomalonat de etil sodat se constată că a avut loc o transesterificare parţială a celor două grupe carbetoxi, cu alcool izopropilic. Raportul dintre diizopropil- şi respectiv dietil-(2-fenoxatiinometil) acetamidomalonat, rezultat la sfârşitul reacţiei (după două recristalizări din izopropanol) este de 6:3, raport care după încă două recristalizări din izopropanol scade la 9:1.

În spectrul RMN al produsului de condensare IV se observă un septet la 4,92 ppm datorat cuplajului între protonul grupei metin şi cei 6 protoni metilenici din radicalul izopropilic, semnal care nu poate exista decât în cazul înlocuirii (transesterificării) radicalului etil din funcţiunea carbetoxi cu radicalul izopropil. În plus în acest spectru se mai observă un cuartet la 4,4 ppm datorat protonilor metilici din grupele carbetoxi. De asemenea, cele două grupe metil din radicalul izopropilic nu par a fi chimic sau magnetic echivalente, deoarece în spectru apar două seturi de dublet la 1,15 şi 1,16 ppm. Grupele metil din funcţiunea carbetoxi apar sub formă de triplet, care se suprapun peste dubletul de la 1,15 ppm.

În cazul oxidării cu apă oxigenată 30% a compusului IV, raportul dintre diizopropil-(2-fenoxatiinometil-10,10-dioxid) acetamidomalonat de dietil-derivatul corespunzător este de 9:1.

În acest caz în spectrul RMN apare un septet la 4,95 ppm datorat protonului metin din radicalul izopropilic, precum şi un cuartet datorat protonilor metilenici ai radicalului etil din dietil derivat.

Grupa metil din radicalul acetilamino- apare sub formă de singlet la 1,95 ppm pentru diizopropil derivat, concomitent cu un singlet suplimentar care apare la 2,08 ppm şi care corespunde fracţiunii acetamido din dietil derivat. Nici în acest caz cele două grupe metil din radicalul izopropilic nu sunt echivalente chimic şi magnetic, înregistrându-se în spectrul RMN două seturi de dublet la 1,20 şi respectiv la 1,22 ppm, peste care se suprapun seturile de triplet corespunzătoare protonilor metilenici din radicalii etil ai grupelor carbetoxi.

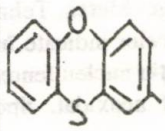
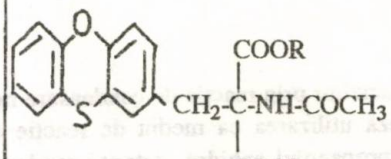
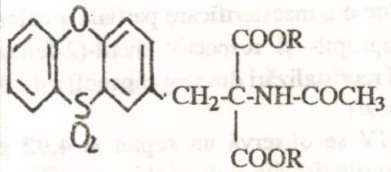
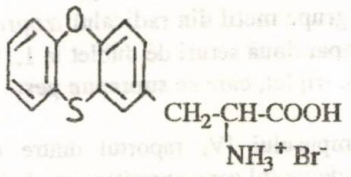
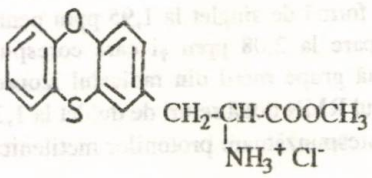
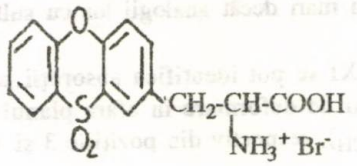
Semnalele caracteristice pentru protonii compuşilor I, IV, V_B, VI, VIII şi IX sunt trecute în tabelul 4.

Din analiza acestor date se poate trage concluzia că semnalele corespunzătoare produşilor care derivă de la fenoxatiinil-10,10-dioxid, au valori ppm mai mari decât analogii lor cu sulful neoxidat, datorită efectului inductiv mai puternic al grupei sulfonice.

În spectrele IR pentru compuşii VI, VIII, IX şi XI se pot identifica absorbţii caracteristice aminoacizilor, precum şi absorbţii atribuite unor vibraţii de deformare în afara planului a celor 4 atomi de hidrogen învecinaţi în poziţiile 6, 7, 8 şi 9 (γ_{4CH}), respectiv din poziţiile 3 şi 4 (γ_{2CH}) din nucleul fenoxatiinei.

Tabelul 4

PARAMETRI SPECTRALI AI COMPUȘILOR I, V-VII ȘI IX-X

Nr.	Compus	RMN deplasare chimică (δ ppm)multiplicitate*	
			Alte semnale
1.		4,64 s	7,05-7,35 multiplet aromatic
2.		3,35 s	$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ 4,92 st 1,15 d și 1,16 d $-CH_2CH_3$ 1,15 t; 4,4 q -NH- 8,03s $-COCH_3$ 1,94 s 6,8-7,28 multiplet aromatic
3.		3,57 s	$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ 4,95 st 1,2 d și 1,22 d $-CH_2CH_3$ 1,2 t; 4,42 q - NH- 8,05 s - $COCH_3$ 1,95 s 7,38-7,84 multiplet aromatic
4.		3,00 d	–CH– 3,9 t $-NH_3^+$ 7,27 s 7-7,3 multiplet aromatic
5.		3,12 d	–CH– 4,27 t $-COOCH_3$ 3,71 s $-NH_3^+$ 8,7 s 7,03-7,09 multiplet aromatic
6.		3,29 d	–CH– 4,3 t $-NH_3^+$ 8,33 s 7,5-8,1 multiplet aromatic

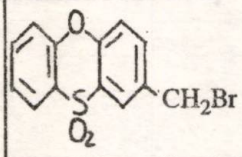
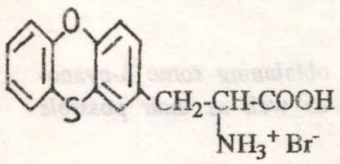
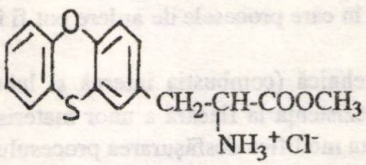
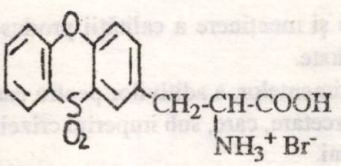
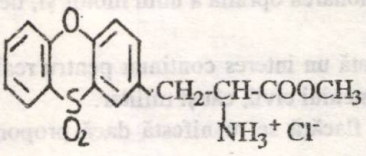
* Multiplicitate s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (cuartet), st (septet)

R = Et + Iprop

Z = S; SO_2

Tabelul 5

ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN SPECTRELE IR ALE COMPUȘILOR II, VI, VIII, IX ȘI XI

Nr.	Compus	$\nu C=O$ cm^{-1}	δ_{NH} cm^{-1}	γ_{4CH} cm^{-1}	γ_{2CH} cm^{-1}	νSO_2 cm^{-1}
1.		-	-	758	833	1158 1278 555
2.		1725	1585 1470	753	832	-
3.		1740	1588 1465	753	832	-
4.		1735	1590 1490	758	836	1155 1299 560
5.		1750	1590 1490	758	836	1155 1299 560

Concluzii

- S-a pus în evidență prin spectrometrie H-RMN o reacție de transesterificare în sinteza α-aminoacizilor din ester N-acetilaminomalonic, atunci când se utilizează ca mediu de reacție izopropanolul în locul etanolului.
- Au fost sintetizați noi analogi ai fenilalaninei, în care restul fenil din molecula acestui aminoacid este înlocuit cu un nucleu fenoxatiinic, respectiv fenoxatiinil-10,10-dioxid, precum și alți 6 compuși nedescriși în literatură din clasa fenoxatiinei.

Bibliografie

1. POPOVICI, D. și MAIOR, O., Anal. Univ. Buc., (Chimie), II, (serie nouă), 1993, p. 85
2. MANERO, J., FEIGEL, M. și KNOCH, F., Chem. Ber., **123**, nr. 7, 1990, p. 1579
3. FEIGEL, M., J. Am. Chem. Soc., **108**, nr. 1, 1986, p. 181
4. FEIGEL, M., Liebigs Ann. Chem., **5**, 1989, p. 459
5. WU, M.T. și GAY, W.A., J. Am. Chem. Soc., **8**, nr. 6, 1971, p. 943
6. MAIOR. O și GIOABĂ, A., Anal. Univ. Buc., XXII, 1973, p. 48
7. MORRISON, D.C., J. Org. Chem., **23**, nr. 1, 1958, p. 33
8. VISWANATHA, V. și HRUBY, V.J., J. Org. Chem., **44**, nr. 16, 1979, p. 2892
9. IFE, R. și HASLAM, E., J. Chem. Soc. (C), 1971, p. 2818
10. MANTCH, H. și MAIOR, O., Rev. Rom. Chim., **10**, 1965, p. 1245

Intrat în redacție: 29 V 1995

PAVEL PETROV
FLORIN-IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN
RADU VÂLCEANU

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

I. Sinteze de fosfono- şi fosforoamide β-cianoetilate

C.Z.: 661.718.1

This article presents the studies performed on obtainning some β-cyanoethylated phosphono- and phosphoro- amides, as well as their possible utilization.

Cercetările privind fenomenele de combustie şi modul în care procesele de ardere pot fi influenţate au fost studiate încă de la începutul secolului XX.

Într-o serie de procese de mare importanţă pentru tehnică (combustia internă şi lubrifierea în motoarele termice, termostabilizarea şi tratamentele pentru rezistenţa la flacără a unor materiale) se pot utiliza o serie de compuşi organofosforici care pot influenţa sau modifica desfăşurarea procesului de bază.

Aceşti compuşi sunt cunoscuţi, în funcţie de natura efectului lor, sub denumirile generale de: aditivi pentru carburanţi şi lubrifianţi, ignifuganţi, termostabilizanţi.

Aditivarea reprezintă o metodă atractivă de compensare şi menţinere a calităţii produselor la un nivel calitativ superior, în condiţii de productivitate şi economicitate.

Dezvoltarea rapidă, din punct de vedere calitativ şi al sortimentelor, a aditivilor pentru carburanţi şi lubrifianţi de motoare este rezultatul unor eforturi continue de cercetare, care, sub imperiul crizei mondiale a petrolului din anii '70, au capătat noi şi semnificative dimensiuni.

Modernizarea tehnologiilor de prelucrare a ţiţeiului nu este suficientă pentru realizarea ansamblului de proprietăţi impuse combustibililor şi lubrifianţilor, în funcţionarea optimă a unui motor şi, de aceea, se recurge la aditivi [9].

În ceea ce priveşte importanţa ignifuganţilor, se constată un interes continuu pentru realizarea de materiale cu rezistenţă mărită la flacără, cu aplicaţii atât în domeniul civil, cât şi militar.

Caracteristica generală a compuşilor cu rezistenţă la flacără se manifestă dacă proporţia lor în material este de 2-10%.

Interacţiunea dintre materialul de bază şi compuşii auxiliari se poate realiza în două forme:

a) forma reactivă - când se realizează o legătură chimică între materialul de bază şi compusul activ. Această formă este condiţionată de prezenţa unor elemente structurale capabile să formeze legături chimice cu moleculele materialului de bază.

b) forma aditivă - când compusul activ interacţionează cu materialul de bază prin simpla formare a unui sistem omogen.

Din acest punct de vedere, indiferent de forma de interacţiune auxiliar-material de bază, determinantă, pentru eficacitatea acestor compuşi este compoziţia chimică şi structurală.

În cazul compuşilor organofosforici, care conţin şi elemente active de tipul: azot, clor, fluor sau sulf, este interesant de subliniat existenţa sinergismului dintre elementul central *P* şi celelalte elemente active [2,3]. În cazul compuşilor micşti, care pe lângă *P* conţin şi alte elemente active: azot, clor, fluor sau sulf, sinergismul ar putea fi explicat pe baza structurii chimice. Un factor determinant îl reprezintă poziţia relativă şi natura legăturilor chimice din structura moleculară dată.

Ing. PAVEL PETROV, ing. FLORIN-IOSIF VLAD, ing. SOREL MUREŞAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială. Prof.dr.ing. RADU VÂLCEANU, Centrul de Chimie Timişoara

Chimismul reacţiilor de sinteză

Pentru aprecierea sinergismului dintre atomii de N şi P s-au sintetizat două tipuri structurale de compuşi organofosforici:

1. Compuşi organofosforici de tipul: $P[N(CH_2CH_2CN)_2]_3$
2. Compuşi organofosforici de tipul: $P[CH_2\text{-}N(CH_2CH_2CN)_2]_3$

În această lucrare s-a urmărit sinteza a trei clase de compuşi organofosforici ale căror formule generale pot fi reprezentate astfel:

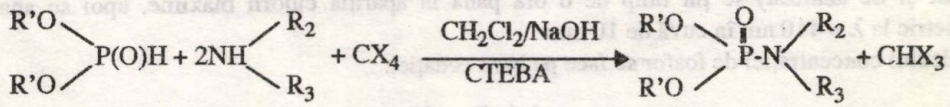
$(RO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\text{-}N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2$ (I) Diester-fosformonoamida

$P[N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2]_3$ (II) Fosfontriamida simetrică

$O{=}P\text{-}[N(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N)_2]_3$ (III) Fosfortriamida simetrică

Sinteza diestero-fosformonoamidelor

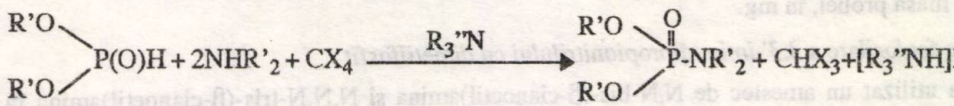
Sinteza compuşilor cu formula generală (I) are la bază o reacţie de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului prin cataliză de transfer de fază, conform ecuaţiei generale (1) [4]:



(1)

$R_2{=}R_3{=}$ -CH_2-CH_2-CN

În prezenţa unei amine terţiare drept acceptor de proton, reacţia este:



(2)

Prin utilizarea drept bază a unei amine secundare se obţin direct amidele acidului fosforic, conform reacţiei (3):

$$(RO)_2P(O)H + CCl_4 + 2NHR'_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)NR'_2 + HCCl_3 + [R_2'NH_2]Cl \quad (3)$$

Sinteza fosfor- şi fosfontriamidelor

Sinteza are la bază reacţia oxiclorurii de fosfor, respectiv a triclorurii de fosfor cu un exces de amină secundară conform reacţiilor (4) şi (5):

$$PCl_3 + 6HNR_2 \longrightarrow P[NR_2]_3 + 3[H_2NR_2]Cl \quad (4)$$

$$POCl_3 + 6HNR_2 \longrightarrow P(O)[NR_2]_3 + 3[H_2NR_2]Cl \quad (5)$$

Partea experimentală

Descrierea metodelor de analiză

Pentru sinteza dialchilester-monofosfatului, ca agent de fosforilare, s-a utilizat dimetilfosfitul sub formă de soluţie toluenică rezultat pe baza reacţiei dintre triclorura de fosfor şi metanol, în mediu de toluen, urmată de neutralizarea acidului clorhidric rezultat prin barbotare de amoniac gazos, (reacţiile (6) şi (7)):

$$PCl_3 + 3CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2P(O)H + CH_3Cl + HCl \quad (6)$$

$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl \quad (7)$$

1) Concentraţia dimetilfosfitului s-a determinat prin gaz-cromatografic, folosind un cromatograf de gaz tip Carlo-Erba T prevăzut cu detector catarometric. S-a folosit o coloană de sticlă de lungime l = 1,2 m

şi diametru interior $\phi = 4$ mm umplută cu dodecilftalat 10% pe Chromosorb AW-DMCS de 80-100 mesh. Condiţii de analiză: $T_{inj} = 120°C$, $T_{det} = 160°C$, $T_{col} = 110°C$, debit gaz purtător (H_2)=80 ml/min.

2) 3,3'-iminodipropionitrilul s-a obţinut prin reacţia de β-cianoetilare a amoniacului, rezultând un amestec format din N,N-bis(β-cianoetil)amina (III) şi N,N,N-tris(β-cianoetil)amina (IV). Raportul molar între amina secundară şi cea terţiară s-a determinat prin metoda titrometrică descrisă în lucrarea [8].

3) Determinarea conţinutului procentual de fosfor (%P) s-a bazat pe metoda transformării fosforului organic în acid fosforic care, prin reacţia molibdat-vanadat, formează un complex colorat a cărui concentraţie se determină colorimetric.

Reactivii folosiţi: - acid sulfuric 2N;
- soluţie metavanadat de amoniu;
- soluţie molibdat de amoniu;
- soluţie standard de fosfor.

Modul de lucru:

Peste 0,5 g produs uscat se introduc 40 ml H_2SO_4 concentrat şi 5 ml HNO_3. Amestecul rezultat se încălzeşte până se obţine o soluţie clară, apoi se adaugă 20 ml apă distilată şi se încălzeşte asigurându-se transformarea fosfatului în ortofosfat. Masa de reacţie se trece cantitativ într-un balon de 250 ml; se iau 10 ml din conţinut şi se trec într-un balon de 100 ml. Se adaugă 100 ml apă distilată, 10 ml metavanadat de amoniu. Soluţia obţinută se agită după care se adaugă 10 ml molibdat de amoniu. Conţinutul balonului se aduce la semn cu apă distilată. Soluţia obţinută reprezintă soluţia de analizat. Într-un alt balon de 100 ml se introduc 50 ml apă distilată şi 1 ml soluţie de bază (standard), 1,7 ml acid sulfuric concentrat, 10 ml soluţie vanadat de amoniu şi 10 ml soluţie molibdat de amoniu. Soluţia obţinută reprezintă soluţia test. Cele două soluţii (test şi de analizat) se ţin timp de o oră până la apariţia culorii maxime, apoi se analizează fotocolometric la $\lambda = 410$ nm în cuvă de 10 mm.

Calculul concentraţiei de fosfor se face pe baza ecuaţiei:

$$P\ (\%) = \frac{0,5 \cdot Ep \cdot 100 \cdot 25}{Ee \cdot m} \qquad (9)$$

unde: *Ep* este valoarea extincţiei probei luate în lucru;

Ee - valoarea extincţiei soluţiei etalon, care conţine 0,5 mg fosfor la 100 ml;

m - masa probei, în mg.

Reacţia de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului cu dimetilfosfit

S-a utilizat un amestec de N,N-bis-(β-cianoetil)amina şi N,N,N-tris-(β-cianoetil)amina în raport molar 10:1. Reacţia globală a procesului poate fi reprezentată prin ecuaţia stoichiometrică (10):

$$10(H_3CO)_2P(O)H + 10NH(CH_2CH_2CN)_2 + N(CH_2CH_2CN)_3 + 10CCl_4 \xrightarrow{Et_3N}$$
$$10(H_3CO)_2P(O)\text{-}N(CH_2CH_2CN)_2 + [NH(CH_2CH_2CN)_3]Cl + [Et_3NH]Cl + 10CHCl_3 \qquad (10)$$

În soluţia toluenică a 0,1 moli 3,3'-iminodipropionitril, 0,1 moli CCl_4 şi 0,1 moli Et_3N se introduc, sub agitare intensă la o temperatură de 0-5°C, timp de 15 min, 0,1 moli de dimetilfosfit, soluţie toluenică. După adăugarea completă a soluţiei de dimetilfosfit masa de reacţie se menţine sub agitare timp de 2h la temperatură ambiantă şi se lasă peste noapte. Amestecul final de reacţie se filtrează, iar filtratul se distilează sub vid pentru eliminarea solventului şi a reactanţilor nereacţionaţi. Produsul astfel obţinut este analizat spectrofotometric, IR (tabelul 1), şi din punct de vedere al conţinutului de fosfor.

Sinteza N', N', N'-hexa-(b-cianoetil)fosfonamida

Dacă se lucrează cu un amestec iniţial de reacţie, (amina terţiară: amina secundară) = 1:7, reacţia globală poate fi reprezentată prin ecuaţia stoichiometrică (11):

$$21NH(CH_2CH_2CN)_2 + 3N(CH_2CH_2CN)_3 + 4PCl_3 \longrightarrow$$
$$4P[N(CH_2CH_2CN)_2]_3 + [NH(CH_2CH_2CN)_3]Cl + 9[H_2N(CH_2CH_2CN)_2]Cl \qquad (11)$$

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE ÎN REACȚIA DE FOSFORILARE A N,N-BIS-(β-CIANOETIL)AMINEI CU DIMETILFOSFIT

Nr.	Reactanți					Produși de reacție		
	IBPN	DME	CCl_4	Et_3N	N_2:N_3	masa produs	% P	Spectre IR ü (cm^{-1})
1	0,5	0,5	0,5	0,5	10:1	54	11,4	P-N: 760-700 P-O-C: 1100-980 P=O: 1200-1000 CH_2CH_2CN: 2300
2	0,35	0,35	0,35	0,3	7:1	48	13,7	P-N: 800-700 P-O-C: 1070-900 P=O: 1300-1100 CH_2CH_2CN: 2100
3	0,5	0,5	0,5	0,45	10:1	50	12,8	P-N: 810-750 P-O-C: 1100-900 P=O: 1280-1100 CH_2CH_2CN: 2250
4	0,55	0,55	0,55	0,55	10:1	53	13,7	P-N: 800-700 P-O-C: 1050-900 P=O: 1250-1100 CH_2CH_2CN: 2250

Într-un reactor de sticlă Sovirel de 1l, prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator tip ancoră, termometru, refrigerent, ce comunică cu atmosfera printr-un tub de $CaCl_2$, se introduce o soluție de dicloretan obținută în prealabil prin dizolvarea unui amestec de amine format din 3,3'-iminodipropionitril și tris-(β-cianoetil)amina. Masa de reacție se răcește până la temperatura de -5°C, când se începe adăugarea triclorurii de fosfor, astfel încât temperatura de reacție să nu depășească +10°C. După terminarea reacției, sărurile cuaternare de amoniu se îndepărtează prin filtrare, iar distilatul obținut se distilează sub vid pentru eliminarea dicloretanului. Produsul de blaz rezultat este analizat spectrofotometric IR și în conținutul de fosfor. Rezultatele analizelor de fosfor indică un produs care conține $\%P_{exp}$=7,5%, față de $\%P_{calc}$=7,8%.

Sinteza hexa-(β-cianoetil)fosfortriamidei

Dacă se lucrează cu un raport inițial de reacție (amină secundară : amină terțiară) = 7:1, reacția globală poate fi exprimată prin ecuația stoichiometrică (12):

$$21NH(CH_2CH_2CN)_2 + 3N(CH_2CH_2CN)_3 + 4POCl_3 \longrightarrow$$

$$4\overset{O}{\overset{\|}{P}}[N(CH_2CH_2CN)_2]_3 + 3[NH(CH_2CH_2CN)_3]Cl + 9[H_2N(CH_2CH_2CN)_2]Cl \qquad (12)$$

Într-un reactor de sticlă Sovirel de 1l, prevăzut cu manta de încălzire-răcire, agitator tip ancoră, termometru, refrigerent, ce comunică cu atmosfera printr-un tub de $CaCl_2$, se introduce o soluție de dicloretan în care s-a dizolvat amestecul de 3,3'-iminodipropionitril (81%), tris-(β-cianoetil)amina (19%).

Masa de reacție se răcește până la temperatura de -5°C, când se începe adăugarea de oxiclorură de fosfor (99%), astfel încât temperatura de reacție să nu depășească +10°C. După terminarea reacției (timp de reacție 2h), sărurile cuaternare de amoniu se îndepărtează prin filtrare, iar distilatul obținut se distilează sub vid pentru eliminarea dicloretanului. Produsul de blaz rezultat este analizat spectrofotometric IR și în conținutul de fosfor. Rezultatele analizelor de fosfor indică un produs care conține $\%P_{exp}$=7,3%, față de $\%P_{calc}$=7,5%.

Rezultate şi discuţii

1. Pentru sinteza unor compuşi organofosforici din clasa diesterofosforamidelor care conţin elemente structurale de tip β-cianoetil, se poate aplica cu succes reacţia de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului cu dimetilfosfit. Utilizând un amestec de reacţie format din amine secundare şi terţiare, în proporţia rezultată din procesul de β-cianoetilare a amoniacului, se poate elabora o cale de sinteză care permite obţinerea unui produs final de puritatea dorită;

2. Sinteza hexa-(β-cianoetil)-fosfono şi fosforotriamidelor se poate realiza prin reacţia triclorurii de fosfor, sau prin reacţia oxiclorurii de fosfor cu 3,3'-iminodipropionitrilului în amestec cu N,N,N-tris-(β-cianoetil)amina, aşa cum se obţine din reacţia de β-cianoetilare a amoniacului;

3. Compuşii organofosforici care conţin una sau mai multe grupe β-cianoetilate constituie o clasă importantă de intermediari; gruparea –CN este un centru de reacţie deosebit de eficient pentru o serie de transformări chimice.

Concluzii

Reacţia de fosforilare a 3,3'-iminodipropionitrilului, în amestec cu N,N,N-tris-(β-cianoetil)amina (aşa cum rezultă din reacţia de β-cianoetilare a amoniacului), cu dimetilfosfit, triclorura de fosfor şi respectiv oxiclorura de fosfor, permite sinteza a trei structuri de compuşi organofosforici ce conţin gruparea deosebit de reactivă $-N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2$ şi legătura P-N.

Bibliografie

1. VÂLCEANU, R. şi PURDELEA, D., Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui, Bucureşti, Ed. Academiei RSR, 1965, p. 243
2. LYONS, J.W., The Chemistry and uses for retardants, John-Wiley, New-York, 1970, p. 21
3. PETROV, P., Aditivi organofosforici pentru carburanţi, lubrifianţi şi fluide funcţionale, (referat teză doctorat), Institutul Politehnic Timişoara, 1989
4. VLASSA, M., STROJESCU, M., KEZDI, N. şi TEODOR, F., Cataliza prin transfer interfazic - Aplicaţii în chimia organică, Cluj-Napoca, 1983, p. 175
5. SASSE, K., Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Bond XII/2, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1964, p. 289
6. KABACHNIK, M. şi MEDVEDI, T.Ia., Doklady Acad. Nouk. SSSR, **83**, 1952, p. 689
7. FIELDS, E.K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1528
8. PETROV, P., DRAGOŞ, A., EICHERT, M. şi CRĂCIUN, R., Rev.Ind.Uşoară, **2**, 1987, p. 160
9. KULIEV, A.M., Khimija j Technologya Prisadok k Maslam j Toplivam, Izd.Khimija, Moscova, 1972, p. 7

Intrat în redacţie: 18.VIII.1994

MIHAI CONTINEANU
ADINA COMANICIU

Cinetica dispariţiei termice a speciilor radicalice formate la radioliza cromaţilor din grupa a II-a

C.Z.: 546.431:541.48

The normal stability of the CrO_4^-, CrO_3^- ion-radicals, formed in the polycrystalline $BaCrO_4$ radiolysis, was studied. The kinetic study performed showed that the CrO_4^- species disapear after a kinetics of 1,5 order, while the CrO_3^- species disapear after a kinetics of the second degree. A thermal recombination mechanism is proposed for these species, corresponding to the experimentally checked kinetics.

În prima parte a studiului [1] s-au caracterizat, folosind tehnica RPE, speciile paramagnetice formate în urma transformărilor chimice produse de radiaţiile γ în $BaCrO_4$ policristalin, preparat în diferite moduri. Prin radioliza γ a probelor $BaCrO_4$, la temperatura camerei, se formează următoarele specii radicalice: CrO_4^-, CrO_3^-, CrO_2^-. S-au adus argumente pentru stabilirea identităţii acestor centrii paramagnetici. S-a pus în evidenţă influenţa considerabilă pe care poate să o manifeste în procesul radiolozei prezenţa impurităţilor din probă, metoda de preparare a substanţei, structura reală a reţelei şi, în general, macro şi microdefectele cristaline. S-a propus o schemă de formare prin iradiere a centrilor paramagnetici, adecvată sistemului cercetat, care cuprinde procese primare de ionizare şi excitare a ionului cromat, urmată de trecerea acestuia în specii radicalice. În literatura de specialitate există câteva lucrări referitoare la radioliza compuşilor oxigenaţi ai cromului [2-6], dar ele sunt axate, în special, pe identificarea şi determinarea parametrilor spectrali ai speciilor radicalice. Nu a fost luată în considerare comportarea cinetică a acestor centri. Din acest motiv în prezenta lucrare, este tratat acest aspect în cazul $BaCrO_4$ policristalin preparat din $BaCl_2$, $(CH_2COO)_2Ba$ şi $(NO_3)_2Ba$. Abordarea acestei probleme este interesantă pentru a obţine informaţii asupra mecanismului dispariţiei termice a acestor ioni-radicali.

Modul de preparare a substanţelor, condiţiile concrete de iradiere a probelor de $BaCrO_4$, tipul de aparat utilizat pentru înregistrarea spectrelor RPE, toate aceste aspecte, au fost prezentate în lucrarea [1].

Rezultate şi discuţii

În scopul precizării stabilităţii termice a radicalilor CrO_4^- a fost necesară mai întâi trasarea izocronelor de reacţie. În acest scop câte o probă din cromaţii preparaţi în condiţiile menţionate, au fost încălzite câte 10 min din 10° în 10°C la temperaturi cuprinse între temperatura camerei şi temperatura de dispariţie completă a celor două specii radicalice. Rezultatele sunt prezentate în figura 1 pentru o probă de $BaCrO_4$ "Reahim" şi în figura 2 pentru o probă de $BaCrO_4$ preparată din $BaCl_2$. Intensitatea semnalului CrO_4^- format la iradierea $BaCrO_4$ preparat din acetat, fiind mică nu s-a putut efectua izocrona de reacţie.

Din figurile 1 şi 2 se observă că centrii de tip CrO_4^- dispar lent începând de la temperatura camerei până la 40-50°C (aproximativ 10-15%), după care se constată o scădere lineară. Dispariţia completă are loc la o temperatură, care depinde de modul de preparare a cromatului şi mai puţin de natura cationului din grupa a doua. Astfel, în cazul $BaCrO_4$ "Reahim" şi "Riedel" dispariţia acestor specii se produce la 120°C, în cazul $BaCrO_4$ preparat din $BaCl_2$ la 90°C, iar în cazul K_2CrO_4 la 70°C. Iradiind din nou probele de $BaCrO_4$ preparate din $BaCl_2$, pe care s-au efectuat, în prealabil, izocronele de reacţie, s-a observat că dispariţia termică a centrilor CrO_4^- are loc mai greu şi anume la 100°C. Această comportare dovedeşte că structura intimă a reţelei cristaline, respectiv defectele de reţea create prin încălzire măresc stabilitatea termică a acestor radicali.

Conf.dr.chim. MIHAI CONTINEANU, chim. ADINA COMANICIU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

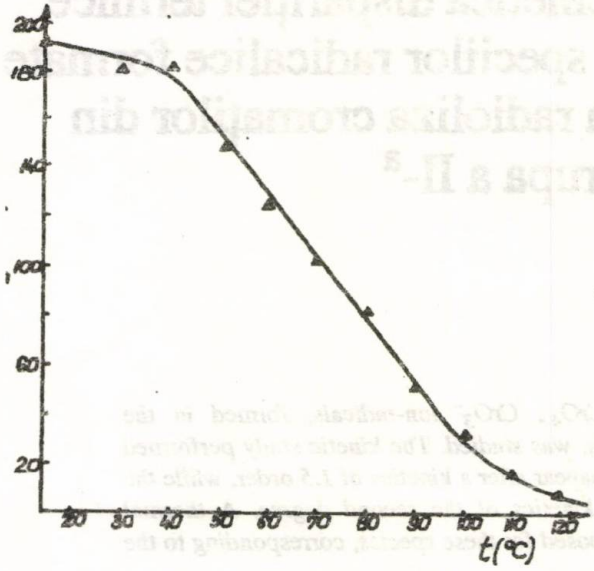


Fig. 1. Variația izocronă a intensității semnalului ion-radicalului CrO_4^- format la radioliza unei probe de $BaCrO_4$ "Reahim"

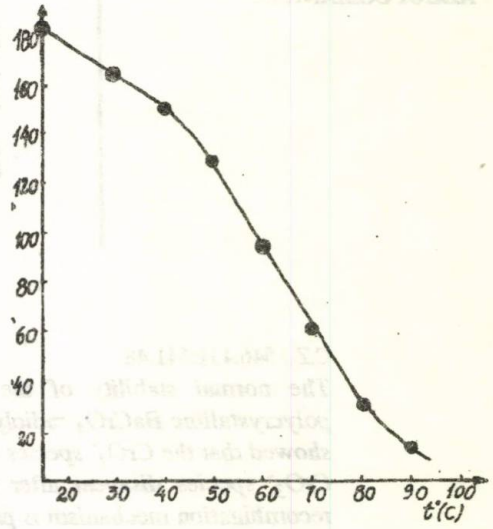


Fig. 2. Variația izocronă a intensității semnalului ion-radicalului CrO_4^- format la radioliza unei probe de $BaCrO_4$ preparată din $BaCl_2$

În figura 3 se prezintă variația izocronă a intensității semnalului corespunzător speciei CrO_3^-, format la radioliza $BaCrO_4$ preparat din acetat de bariu. Trasarea izocronei a fost efectuată în condiții identice cu cele ale radicalului CrO_4^-.

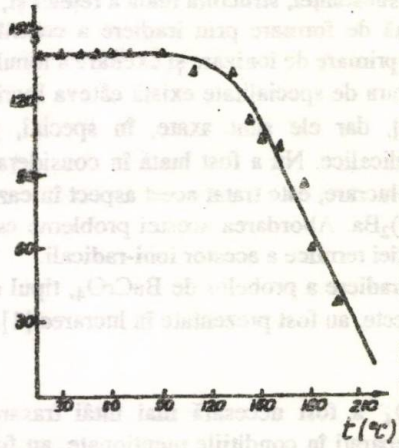


Fig. 3. Variația izocronă a intensității semnalului ion-radicalului CrO_3^-, format la radioliza unei probe de $BaCrO_4$ preparată din acetat de bariu

Din figură se observă că intensitatea semnalului CrO_3^- rămâne constantă până la aproximativ 200°C. Acest rezultat dovedește că stabilitatea termică a ion-radicalului CrO_3^- este mult mai mare decât a CrO_4^-.

Este interesant de semnalat faptul că, după dispariția completă a centrilor CrO_4^-, rămâne un semnal de intensitate mică, care conform informațiilor din literatură [3,6] aparține centrului paramagnetic CrO_2^-. Pe acest semnal, s-a efectuat izocrona de reacție până la 300°C, dar nu s-a observat nici o variație a intensității lui.

Rezultatele experimentale prezentate, referitoare la izocronele de reacție, duc la concluzia importantă că stabilitatea termică a speciilor radicalice rezultate din radioliza ionului CrO_4^{2-} crește odată cu scăderea stării de oxidare a cromului de la (VII) la (III) respectiv în ordinea: CrO_4^-, CrO_3^-, CrO_2^-. Această comportare a mai fost constatată în cazul oxianionilor cu seleniu și telur. Astfel, s-a observat creșterea stabilității termice a centrilor paramagnetici ai seleniului în ordinea: SeO_4^-, SeO_3^-, SO_2^- [7], în mod similar și pentru telur.

Pentru a studia cinetica combinării termice a ion-radicalului CrO_4^- format la radioliza $BaCrO_4$ preparat din $BaCl_2$ s-au trasat izotermele de reacție. Pentru aceasta s-a urmărit variația izotermă a intensității semnalului RPE în funcție de timpul de încălzire, la temperaturi indicate de izocrona de reacție. Pentru temperaturile la care s-a lucrat, reprezentând $1/\sqrt{I_S}$ în funcție de timpul de încălzire s-au obținut drepte. Aceasta dovedește că mecanismul dispariției termice a centrilor CrO_4^- decurge după o cinetică de ordinul 3/2. Pentru exemplificare este prezentată în figura 4, variația $1/\sqrt{I_S}$ (unități arbitrare) în funcție de timp, pentru temperatura de 90,3°C. Din panta dreptei s-a calculat constanta de viteză.

Valorile constantelor de viteză calculate din pantele celor patru drepte trasate experimental, la temperaturile la care s-a lucrat, sunt trecute în tabelul 1.

Cu datele cinetice, caracteristicile speciei CrO_4^-, s-a efectuat o reprezentare tip Arrhenius, așa cum se vede în figura 5.

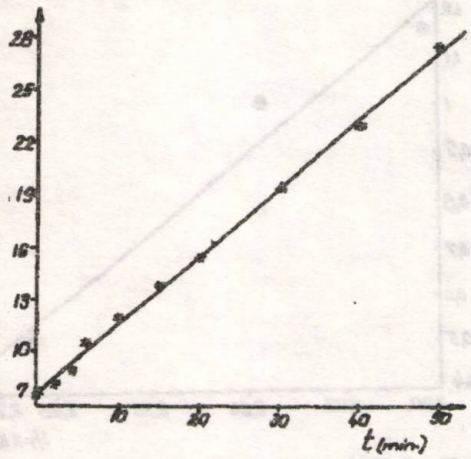


Fig. 4. Reprezentarea $1/\sqrt{I_S}$ (unități arbitrare) în funcție de timp la 90°C, pentru o probă de $BaCrO_4$ preparată din $BaCl_2$ și iradiată

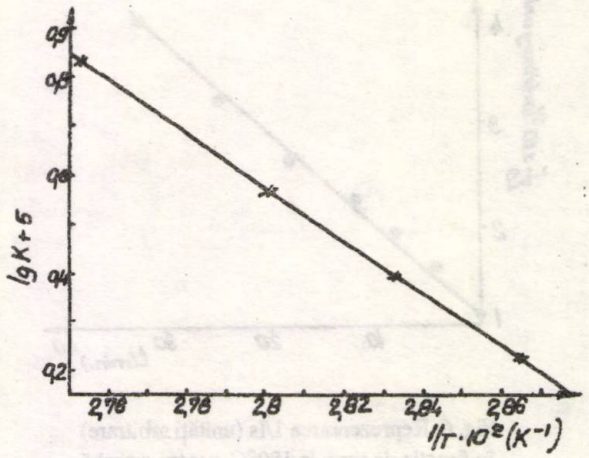


Fig. 5. Variația lg k funcție de 1/T pentru centrii de tip CrO_4^-

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI DETERMINAȚI PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A CENTRILOR PARAMAGNETICI CrO_4^- și CrO_3^-

Specia paramagnetică	t°C	T, K	$1/T.10^3$	k	1 g k
CrO_4^-	76	349,15	2,865	$1,65.10^{-5}$	0,288-5
	80	353,15	2,833	$2,5.10^{-5}$	0,398-5
	84	357	2,801	$3,7.10^{-5}$	0,568-5
	90,3	363,45	2,752	$6,8.10^{-5}$	0,833-5
CrO_3^-	164,2	437,35	2,286	$3,12.10^{-6}$	0,494-6
	173,8	446,8	2,238	$10,25.10^{-6}$	1,01-6
	180,7	453,85	2,203	$14,56.10^{-6}$	1,163-6

Din panta dreptei din figura 5 s-a calculat o energie de activare de 24,93 kcal/mol. Este interesant de semnalat faptul că, studiul cinetic efectuat pentru același tip de radical, dar pe probe iradiate de $BaCrO_4$ "Reahim" [8], a dus la un mecanism de dispariție termică ce respectă o cinetică de ordinul doi și la o energie de activare de 22,85 kcal/mol. Acest rezultat obținut pe cale cinetică confirmă ideea dependenței comportării centrilor paramagnetici de condițiile de preparare a probelor de $BaCrO_4$. Cinetica dispariției izoterme a centrilor CrO_3^- formată la radioliza $BaCrO_4$ preparat din acetat a fost studiată pe intervalul de temperatură cuprins între 160°C și 185°C. Pentru temperaturile la care s-a lucrat, s-a găsit că se verifică o cinetică de ordinul doi, asa cum se poate vedea din figura 6 pentru temperatura de 180°C, unde este reprezentat inversul intensității semnalului (unități arbitrare) în funcție de timpul de încălzite.

Constantele de viteză calculate din pantele dreptelor, trasate similar cu cele din figura 6, pentru temperaturile la care s-a lucrat sunt prezentate în tabelul 1. Reprezentând grafic (fig. 7) dependența lg k funcție de inversul temperaturii absolute s-a obținut o dreaptă din panta căreia s-a calculat o energie de activare de 38,1 kcal/mol.

Studiul cinetic efectuat a permis stabilirea unui mecanism posibil de dispariție termică a ion-radicalilor CrO_4^- și CrO_3^- cu formare de specii neradicalice. Astfel dispariția centrilor CrO_4^- ar putea avea loc conform reacțiilor (1) și (2), care să confirme cinetica globală de ordinul 3/2 găsită experimental:

$$CrO_4^- + CrO^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + CrO_3 + O \quad (1)$$

$$CrO_4^- + CrO_4^{2-} \longrightarrow 2CrO_3 + O_2^{2-} \quad (2)$$

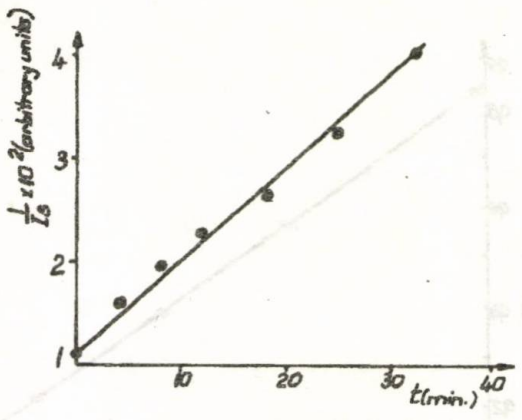


Fig. 6. Reprezentarea 1/Is (unităţi arbitrare) în funcţie de timp la 180°C, pentru o probă de $BaCrO_4$ preparată din acetat

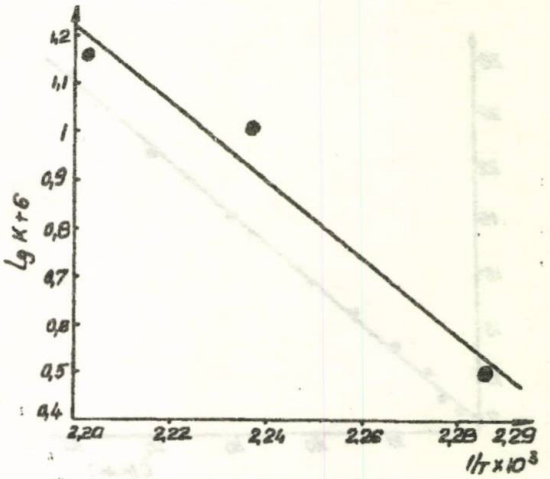


Fig. 7. Variaţia lg k funcţie de 1/T pentru centrii de tip CrO_3^-

În ceea ce priveşte ion-radicalul CrO_3^-, cinetica obţinută a fost de ordinul doi de aceea, mecanismul recombinării acestor radicali care să justifice cinetica verificată experimental, ar putea să se desfăşoare conform reacţiilor (3) şi (4).

$$CrO_3^- + CrO_4^- \longrightarrow CrO_3 + CrO_2 + O^{2-} \quad (3)$$

$$CrO_3^- + CrO_3^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + CrO_2 \quad (4)$$

Studiul cinetic prezentat în această lucrare a arătat că la încălzirea probelor de cromat dispariţia semnalului dat de specia CrO_4^- nu este însoţită de creşterea concomitentă a semnalelor centrilor CrO_3^- şi CrO_2^-, ceea ce dovedeşte că nu se produce trecerea primei specii în celelalte două. Mai mult decât atât, acest proces ar fi implicat pentru dispariţia speciei CrO_4^- o cinetică de ordinul unu, ceea ce după cum s-a văzut, nu s-a obţinut experimental.

Procesul de recombinare a centrilor paramagnetici de tip CrO_4^- şi CrO_3^- trapaţi în reţeaua cristalină, care are loc la încălzirea probelor iradiate de cromat, se datorează creşterii mobilităţii acestor specii odată cu creşterea temperaturii. Într-adevăr, după cum se cunoaşte, ridicarea temperaturii măreşte vibraţia reţelei cristaline ceea ce în mod evident produce slăbirea forţelor de legătură care menţin trapaţi radicalii în reţeaua cristalină.

Bibliografie

1. CONTINEANU, M. şi COMĂNICIU, A., Analele Universităţii Bucureşti, nr. 4, 1995
2. CONSTANTINESCU, O., PASCARU, I. şi CONSTANTINESCU, M., Rev. Roum. Phys., **13**, nr. 7, 1986, p. 607
3. DEBUYST, R., APERS, D.J. şi CAPRON, P.C., J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1972, p. 1541
4. DEBUYST, R., LADRIERE, J. şi APERS, D.J., J. Inorg. Chem., **34**, 1972, p. 3607
5. CONSTANTINESCU, M., Teză de doctorat, 1981
6. DEBUYST, R., LADRIERE, J., APERS, D.J. şi CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1972, p. 2705
7. CONTINEANU, M. şi CONSTANTINESCU, O., Rev. Roum. Phys., **35**, 1990, p. 495
8. CONTINEANU, M. şi CONSTANTINESCU, J., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p. 77

Intrat în redacţie: 23 VII 1992

MIHAI ELIŞA
RODICA ROGOJAN
DUMITRU TODOR

Structuri vitroase aluminofosfatice dopate cu metale tranziţionale

C.Z.: 666.22

In the present paper different aluminophosphate glass compositions doped with transitional metal ions (V^{5+}, CO^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}) have been studied.
This research was developed as a result of the interest which these aluminophosphate coloured glasses manifest, regarding their physical and optical properties: high refractive index, high optical transmission in visible region, chemical stability, resistance to chemical reagents and mechanical resistance.
The transmission curves in the visible region for different dopant concentrations have been studied, emphasising the cromophore groups, responsible for spectral behavoiur.

Prin sticla aluminofosfatică se înţelege o sticlă perfect transparentă şi omogenă indiferent de compoziţia aluminofosfaţilor care alcătuiesc matricea vitroasă. Această categorie de sticle optice trebuie să prezinte condiţii deosebite:

- omogenitate chimică ridicată, deoarece variaţia locală a compoziţiei este însoţită de variaţia proprietăţilor optice;
- omogenitate fizică ridicată, adică lipsa totală sau reducerea la minim a tensiunilor interne, care generează dubla refracţie, adică anizotropia;
- transparenţă ridicată;
- incluziuni gazoase (bule) în număr foarte mic;
- stabilitate chimică ridicată.

Sticlele aluminofosfatice reprezintă structuri polimere alcătuite din lanţuri polifosfatice în care sunt prezenţi diferiţi componenţi [1]. Cele mai utilizate compoziţii de sticle polifosfatice sunt cele care prezintă raportul $M_2O(MeO)/P_2O_5 = 1$, unde M = Li, Na, K şi Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb [1,5].

Tipurile de polifosfaţi cristalini de înaltă temperatură ale metalelor mono şi divalente sunt alcătuite din lanţuri lungi de tetraedrii $[PO_4]^{3-}$ legaţi printr-un vârf comun de oxigen, un tetraedru având maxim două vârfuri comune cu doi tetraedrii diferiţi (fig. 1).

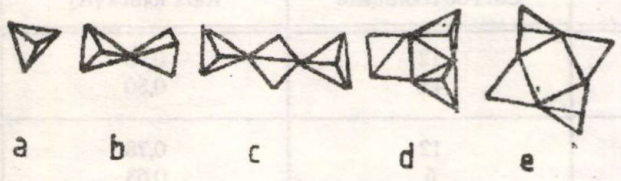


Fig. 1. Structuri posibile de sticle aluminofosfatice:
a) ionul fosfat $[PO_4]^{3-}$;
b) ionul pirofosfat $[P_2O_7]^{4-}$;
c) ionul tripolifosfat $[P_3O_{10}]^{5-}$;
d) ionul ciclic tripolifosfat $[P_3O_9]^{3-}$;
e) ionul ciclic tetrafosfat $[P_4O_{12}]^{4-}$

Divizibilitatea legăturii P-O în tetraedrii $[PO_4]^{3-}$ este mai mare decât unitatea, datorită participării legăturii π, legătură care se formează între orbitalii *d* ai fosforului şi orbitalii *p* ai oxigenului. Distanţa P-O-P în lanţul polimer este cuprinsă între 0,156-0,167 nm şi este mai mare, de regulă, decât distanţa P-O din capătul lanţului de tetraedrii fosfatici, această distanţă fiind cuprinsă între 0,146-0,152 nm.

Ing. MIHAI ELIŞA, ing. RODICA ROGOJAN, dr. chim. DUMITRU TODOR, MATPUR S.A., Bucureşti

Cationii metalelor alcaline şi alcalinopământoase se distribuie între lanţurile anionilor polifosfatici, realizându-se o creştere a intesităţii câmpului electric al cationului.

Alături de lanţurile polifosfatice, în structura sticlei se formează şi grupări anionice inelare, precum şi lanţuri scurte.

Prin creşterea concentraţiei oxidului metalic faţă de lanţul metafosfatic (pornind de la rapoarte $M_2O/P_2O_5 = 1$), se formează zone cu grupări metafosfatice cu lanţuri scurte; în sticlele cu surplus de P_2O_5 (ultrafosfaţi) creşte numărul de tetraedrii $[PO_4]_3^-$, formându-se puncte de ramificaţie cu alţi tetraedrii vecini.

Condiţiile de obţinere a sticlei aluminofosfatice (temperatura, durata de topire, atmosfera) influenţează asupra structurii sticlei modificând concentraţia oxizilor volatili (Li_2O, P_2O_5), precum şi concentraţia grupărilor HO^- rămase în structura sticlei şi prin urmare influenţează asupra lungimii medii a lanţurilor de polifosfaţi.

Introducerea altor oxizi formatori de reţea (B_2O_3, SiO_2 etc.) produce mari modificări în structura anionilor, ducând la apariţia unor legături puternice între lanţurile de polifosfaţi şi la trecerea de la structură unidimensională a grupărilor anionice la o structură tridimensională (de tip carcasă).

Structurile vitroase, care au fost studiate în prezenta lucrare, conţin Al_2O_3 care are rolul de formator de reţea prin intermediul tetraedrilor $[AlO_4]^{5-}$, tetraedrii care se interconectează cu tetraedrii $[PO_4]^{3-}$ [2].

Principalele tipuri de compoziţii de sticle, care au fost studiate, sunt:

1. $M_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$;
2. $M_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - BaO - La_2O_3$

unde: M = Li, Na, K.

Ionii dopanţi de metale tranziţionale (V^{5+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}) se plasează în jurul ionilor de oxigen, intrând, de regulă, în gruparea structurală tetraedrică $[PO_4]^{3-}$.

Aspectul aproximativ al structurii din jurul dopantului din metal tranziţional poate fi dedus, cu o anumită aproximaţie, din spectrul de luminescenţă sau de absorbţie al dopantului.

În studiile efectuate [3,4] s-a ajuns la concluzia că ionii metalelor tranziţionale sunt înconjuraţi de un număr de 6, 9 sau 12 ioni de O^{2-}, care aparţin diferitelor grupări anionice, iar simetria apropiată este destul de redusă.

Se poate trage concluzia că, datorită neperiodicităţii structurii sticlei, apare un sistem de coordinare cu multe graniţe care, împreună cu lipsa ordinii la distanţă, duce la lărgirea liniei de luminescenţă şi de absorbţie a ionilor tranziţionali.

Numerele de coordinare şi razele ionice pentru dopanţii de metale tranziţionale utilizaţi în sticle sunt prezentaţi în tabelul 1 [6].

Anumiţi oxizi acizi (SiO_2, P_2O_5, B_2O_3) sunt consideraţi oxizi formatori de reţea şi deci responsabili pentru formarea stării vitroase, iar oxizii bazici (oxizi ai metalelor alcaline şi ai metalelor alcalino-pământoase) sunt consideraţi oxizi modificatori de reţea. Ionii dopanţi ai metalelor tranziţionale pot îndeplini ambele roluri în structura vitroasă, echilibrul dintre cele două stări fiind dependent de istoria termică a sticlei, concentraţia dopantului, compoziţia matricei vitroase şi tipul de dopant folosit.

Tabelul 1

NUMERELE DE COORDINARE ŞI RAZELE IONICE PENTRU DIFERIŢI IONI CROMOFORI

Elementul	Valenţa	Cifra de coordinare	Raza ionică [A]
Cu	+1 +2	12 4,6	0,96 0,80
Co	+2 +3	12 6	0,78 0,63
V	+3 +5	12 6	1,18 0,59
Ni	+2 +3	4,6 6	0,75

Tabelul 2

CULOAREA PRODUSĂ DE DIFERIȚI IONI CROMOFORI
ÎN FUNCȚIE DE ROLUL FORMATOR SAU MODIFICATOR DE REȚEA

Ionul	Formator de rețea	Modificator de rețea
Cu^{2+}	galben-brun	albastru
Cu^{1+}	-	incolor, fluorescență brună
Co^{2+}	albastru	roz
Ni^{2+}	purpuriu	galben
V^{3+}	-	verde
V^{4+}	-	albastru
V^{5+}	incolor-galben	-

S-a stabilit că o configurație tetraedrică a ionilor metalelor tranziționale (MeO_4) corespunde rolului de formator de rețea, iar configurația octaedrică (MeO_6) corespunde rolului de modificator de rețea [6].

Poziția pe care un ion o are în structura sticlei este foarte importantă pentru sticlele colorate deoarece absorbția luminii de către un ion tranzițional depinde de ionii înconjurători și prin urmare de poziția sa în structura vitroasă.

Se presupune că un ion într-o poziție formatoare de rețea produce o absorbție a luminii mai intensă decât poate produce același ion într-o poziție modificatoare de rețea.

În tabelul 2 [6] se prezintă culorile produse de diferiți ioni cromofori în funcție de rolul pe care îl au în structura vitroasă a sticlei.

Partea experimentală

Sticlele aluminofosfatice pe care s-au realizat experimentările acestui studiu au ca matrice de bază o compoziție care aparține sistemului:

$$Li_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 - BaO - La_2O_3$$

Compoziția oxidică în procente gravimetrice pentru sticlele experimentate este: Li_2O; 7,4% Al_2O_3, 7,5% BaO, 3,7% La_2O_3 și 77,6% P_2O_5, ceea ce corespunde unei formule molare a sticlei de forma:

$$58{,}6\ LiPO_3\ 29{,}3\ Al(PO_3)_3\ 10Ba(PO_3)_2\ 2La_2O_3$$

Oxizii cromofori folosiți ca dopanți sunt: CuO, CoO, V_2O_5, NiO calculați fiecare în concentrație de 0,1, 0,4, 1 și 1,4% molare.

Materiile prime folosite sunt: Li_2CO_3 sau LiOH; Al_2O_3; H_3PO_4 soluție 85%; $BaCO_3$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; La_2O_3; V_2O_5; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, de puritate nu mai mică de 99,99%. Materiile prime au fost supuse omogenizării prin agitare, la temperatura de 90-100°C. În timpul omogenizării au loc și reacții chimice cu formare de fosfați, amestecul având în final aspectul unei paste de consistență vâscoasă.

În continuare amestecul de fosfați este supus unui tratament termic preliminar topirii, la temperatura de 400°C, după care se mărește viteza de creștere a temperaturii până la 800°C unde se menține la palier timp de 8 h. Acest tratament termic este necesar pentru descompunerea materiilor prime, pentru eliminarea apei de cristalizare și pentru inițierea reacțiilor în fază solidă, cu formare de metafosfați:

$$2LiOH + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2LiPO_3 + 4H_2O$$

$$2Al(OH)_3 + 6H_3PO_4 \longrightarrow 2Al(PO_3)_3 + 12\ H_2O$$

$$BaCO_3 \longrightarrow BaO + CO_2$$

$$BaO + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ba(PO_3)_2 + 3H_2O$$

Definitivarea acestor reacții, cu formare de metafosfați, precum și integrarea ionilor de metale tranziționale în lanțul polimer se realizează în procesul de topire, la temperaturi mai mari de 1000°C.

Tabelul 3

CARACTERISTICILE FIZICE ŞI SPECTRALE ALE STICLELOR OBŢINUTE

Nr. crt.	Caracteristica	Dopant V_2O_5	Dopant NiO	Dopant CoO	Dopant CuO
1	Densitate, g/cm^3	2,73	2,88	2,71	2,79
2	Coeficientul de dilatare termică, $x10^{-7}K^{-1}$	96,3	96,8	108,1	99,1
3	Maxim de transmisie, nm	550	620	406	510
4	Transmisia la λ_{max}, %	50	85	87	80
5	Rezistenţă la fierbere în apă, %	0,036	0,013	0,038	0,014

Materialul astfel obţinut după tratamentul termic, având o structură polimeră se supune unui proces de topire în vederea elaborării şi afinării sticlei, topire care se realizează la temperaturi cuprinse între 1200-1400°C în funcţie de compoziţia sticlei.

Topitura de sticlă, afinată şi omogenizată este apoi turnată într-o matrice preîncălzită la 400°C. Sticla este supusă în continuare tratamentului termic de recoacere, în vederea detensionării, conform unei curbe de tratament termic determinată experimental pe baza datelor dilatometrice corespunzătoare fiecărui tip de sticlă. Sticla astfel obţinută este supusă operaţiilor de prelucrare optică.

Caracteristicile fizice şi spectrale determinate pe aceste sticle sunt prezentate în tabelul 3.

Sticlele aluminofosfatice care conţin V_2O_5 (fig. 2, curbele 1-4) absorb în domeniul vizibil, absorbţia fiind parţial datorată polivanadaţilor şi parţial ionului vanadic V^{3+} şi vanadil VO^{2+}.

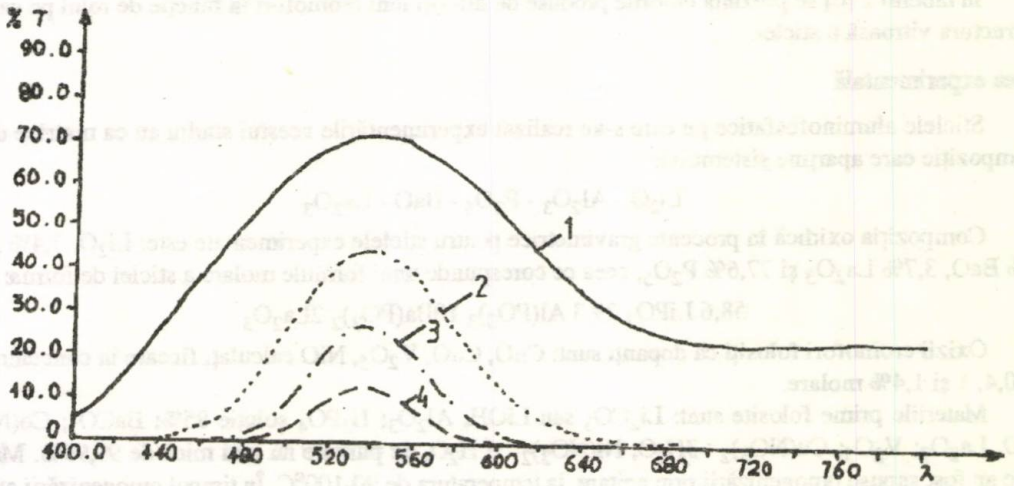


Fig. 2. Spectre de transmisie pentru sticla aluminofosfatică dopată cu V_2O_5:
1 - cu conţinut de 0,1% mol V_2O_5; *2* - cu conţinut de 0,4% mol V_2O_5;
3 - cu conţinut de 1% mol V_2O_5; *4* - cu conţinut de 1,4% mol V_2O_5

Culoarea verde a acestor sticle poate fi atribuită prezenţei ionilor vanadici V^{3+}, care se caracterizează prin maximele de absorbţie la 425 nm şi 625 nm. Absorbţia la lungimea de undă mare este caracteristică ionilor VO^{2+}. Echilibrul dintre V^{3+} şi V^{5+} determină spectrul de absorbţie a acestor sticle. Spectrele de absorbţie pentru sticlele aluminofosfatice dopate cu V_2O_5 între 0,1-1,4% molare prezintă un maxim de transmisie (fig. 2) la 550 nm care scade (în valoare absolută) odată cu creşterea concentraţiei de V_2O_5. Se observă totodată că aceste sticle absorb total în UV. Această comportare poate fi atribuită unui echilibru care se stabileşte între polivanadaţi, ionii V^{3+} şi VO^{2+} care determină culoarea verde a sticlei, precum şi existenţa ionilor $[VO_4]^{3-}$ care sunt responsabili pentru absorbţia în ultraviolet.

În sticlele aluminofosfatice dopate cu NiO se observă existența unui maxim de transmisie (fig. 3, curbele 1-4) la 620 nm, maxim ce scade ca valoare absolută și se îngustează pe măsură ce crește concentrația de NiO.

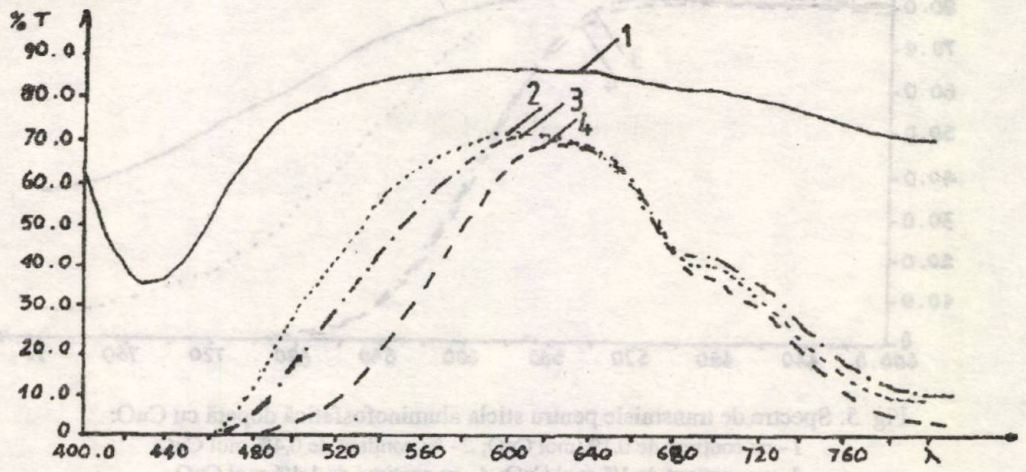


Fig. 3. Spectre de transmisie pentru sticla aluminofosfatică dopată cu NiO:
1 - cu conținut de 0,1% mol NiO; *2* - cu conținut de 0,4% mol NiO;
3 - cu conținut de 1% mol NiO; *4* - cu conținut de 1,4% mol NiO

În aceste sticle nichelul joacă rol de modificator de rețea, corespunzător coordinării octaedrice NiO_6, ceea ce generează culoarea galbenă. Odată cu creșterea concentrației de NiO culoarea devine portocalie, ceea ce presupune formarea, într-o măsură oarecare, a grupărilor tetraedrice NiO_4 cu rol de formator de rețea.

Sticlele aluminofosfatice cu cobalt prezintă culoarea albastru-indigo datorită prezenței grupărilor CoO_4 tetraedrice, formatoare de rețea, responsabile pentru maximul de transmisie la 400 nm (fig. 4, curbele 1-4).

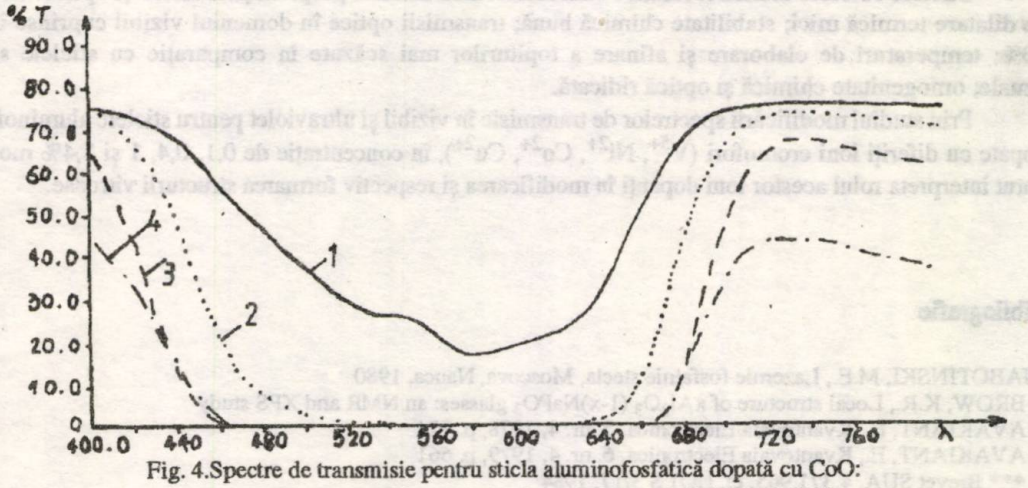


Fig. 4.Spectre de transmisie pentru sticla aluminofosfatică dopată cu CoO:
1 - cu conținut de 0,1% mol CoO; *2* - cu conținut de 0,4% mol CoO;
3 - cu conținut de 1% mol CoO; *4* - cu conținut de 1,4% mol CoO

Maximul de transmisie de la lungimi de undă mai mari atestă prezența grupărilor octaedrice CoO_6 modificatoare de rețea, care sunt responsabile pentru culoarea roz. Deoarece acest al doilea maxim de transmisie este mult mai atenuat decât primul maxim, culoarea roz va fi estompată de culoarea albastră. Se observă din figura 4 că, pe măsură ce crește concentrația de CoO, valoarea maximului de transmisie scade în valoare absolută.

Culoarea și absorbția luminii pentru sticlele dopate cu CuO depind de numărul de coordinare al cuprului, precum și de echilibrul dintre ionii Cu^+ și Cu^{2+}. În figura 5 (curbele 1-4) se observă o deplasare a limitei de transmisie spre lungimi de undă mai mici pentru sticlele aluminofosfatice odată cu creșterea concentrației de CuO, iar maximul de transmisie rămâne, practic, la aceeași valoare de 470 nm.

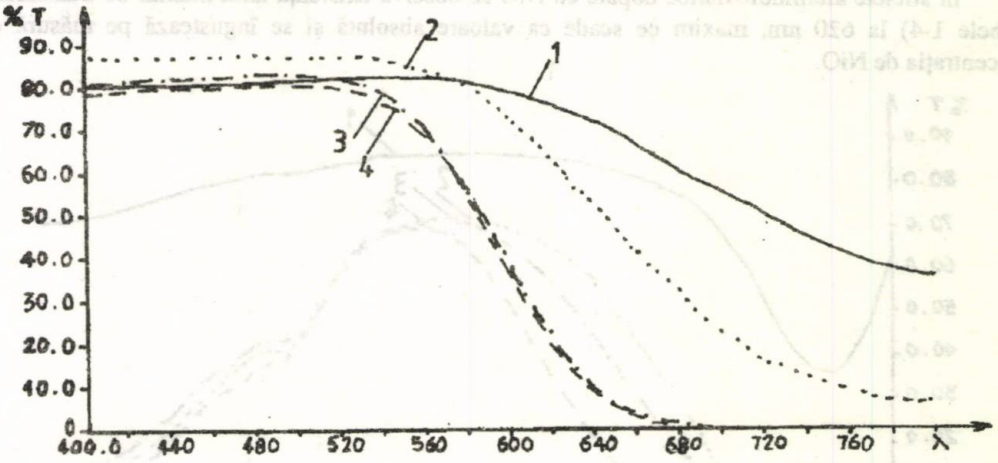


Fig. 5. Spectre de transmisie pentru sticla aluminofosfatică dopată cu CuO:
1 - cu conținut de 0,1% mol CuO; *2* - cu conținut de 0,4% mol CuO;
3 - cu conținut de 1% mol CuO; *4* - cu conținut de 1,4% mol CuO

Culoarea albastră-verde a acestor sticle se datorează prezenței ionilor de Cu^{2+} în poziții modificatoare de rețea (înconjurați simetric de un număr mare de ioni de oxigen O^{2-}). Se pare că rolul de modificator de rețea al ionilor de Cu^{2+}, precum și culoarea turcoaz a acestor sticle, sunt determinate de prezența ionilor Ba^{2+} care înlesnesc înconjurarea ionilor Cu^{2+} cu un număr mare de ioni de oxigen. Este posibil ca în aceste sticle să fie prezenți și ioni de Cu^{+}. Se remarcă o absorbție totală în domeniul roșu al spectrului vizibil, ceea ce face ca aceste sticle să poată fi folosite drept sticle de semnalizare albastre sau verzi.

Concluzii

Sticlele colorate aluminofosfatice sunt interesante datorită proprietăților fizice și optice: coeficienți de dilatare termică mici; stabilitate chimică bună; transmisii optice în domeniul vizibil cuprinse între 80-90%; temperaturi de elaborare și afinare a topiturilor mai scăzute în comparație cu sticlele silicatice uzuale; omogenitate chimică și optică ridicată.

Prin studiul modificării spectrelor de transmisie în vizibil și ultraviolet pentru sticlele aluminofosfatice dopate cu diferiți ioni cromofori (V^{5+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}), în concentrație de 0,1, 0,4, 1 și 1,4% molare, s-a putut interpreta rolul acestor ioni dopanți în modificarea și respectiv formarea structurii vitroase.

Bibliografie

1.JABOTINSKI, M.E., Lazernie fosfatnie stecla, Moscova, Nauca, 1980
2. BROW, K.R., Local structure of xAl_2O_3 (1-x)$NaPO_3$ glasses: an NMR and XPS study
3. AVAKIANT, E., Kvantovaia Electronica, **5**, nr. 4, 1978, p. 724
4. AVAKIANT, E., Kvantovaia Electronica, **6**, nr. 4, 1979, p. 661
5. *** Brevet SUA, 4.371.965, cl. HO1 S 3/17, 1984
6. WEYL, W.A., Coloured glasses, Londra, 1979

Intrat în redacție: 19.01.1996

NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU
ALEXANDRU PLATON
TEODORA IUTEŞ-PETRESCU

Prezentarea efectului electroviscos în reziduul petrolier de la cracarea termică

C.Z.: 665.53/.521.7

This paper deals with the action of the hydrodynamic and electrostatic field over the non Newtonian fluid which contains various types of molecules. It also suggests the evaluation mode of the shear rate and of the electric field strength in the measuring element, as well as the manner of presenting the effects in adequate graphical representations.

Reziduul petrolier de cracare termică, materie primă de bază pentru cocsul petrolier cu structură orientată, a cărui compoziţie pe clase de hidrocarburi este prezentată în lucrarea [1] conţine molecule polare şi nepolare precum şi asociaţii. Supus forfecării, acest reziduu prezintă o tixotropie pronunţată datorită destructurării [2]. Sub acţiunea suplimentară a câmpului electric suficient de intens, moleculele sau grupările de molecule polare se orientează spre direcţia vectorului intensitate a câmpului electric [3,4], fapt ce se manifestă prin modificarea viscozităţii reziduului de la cracarea termică (CT).

Partea experimentală

Forfecarea reziduului petrolier s-a realizat între doi cilindri concentrici rotor şi stator, viteza fluidului între aceştia scăzând de la rotor spre stator conform relaţiei:

$$v = \Omega_1 R_1^2 (R^2_2/r - r) / (R_2^2 - R_1^2) \quad (1)$$

obţinută din ecuaţia Navier-Stokes după integrare [5]. Mărimile R_1, R_2 şi Ω_1 reprezintă razele rotorului şi statorului $R_1 < R_2$, respectiv viteza unghiulară a rotorului. Relaţia (1) duce la modificarea mărimii gradientului de viteză dv/dr în spaţiul dintre rotor şi stator ($R_1 < r < R_2$). În timpul experienţelor au fost utilizaţi gradienţii medii de viteză, în trepte, între 27 şi 437,4 s^{-1}. Aplicarea diferenţei de potenţial U între rotor şi stator realizează câmpul electrostatic radial de intensitate:

$$E = (U/r) \ln(R_2/R_1) \quad (2)$$

dedusă conform lucrării [6], intensitatea câmpului scăzând la creşterea razei r. Cilindrii rotor şi stator realizaţi din oţel inoxidabil, au fost izolaţi între ei şi de părţile metalice ale viscozimetrului RHEOTEST utilizat [7] şi au fost construiţi împreună cu baia de termostare la ICERP SA. S-au realizat intensităţi medii ale câmpului electrostatic:

Simbol	E_O	E_I	E_{II}	E_{III}	E_{IV}
Mărime (kV/m)	0	229,5	458,7	687,5	825,6

Rezultate experimentale şi interpretarea lor

Experienţele au evidenţiat destructurarea tioxotropică a reziduului CT în timpul solicitării de forfecare şi modificarea tensiunii de forfecare, implicit a viscozităţii lui la aplicarea câmpului electric radial cu liniile de câmp normale liniilor de curent de curgere. În orice moment asupra particulelor fluidului CT supus solicitărilor acţionează forţele mecanice de orientare în lungul liniilor de curent, forţele

Fiz. NICOLAE-IUTEŞ-PETRESCU, dr.ing.ALEXANDRU PLATON, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie Ploieşti; fiz.TEODORA IUTEŞ-PETRESCU, Liceul "Nichita Stănescu" Ploieşti

electrice de orientare şi mişcarea browniană dependentă de temperatură, care se opune orientărilor (fig. 1). Prezentarea gradientului de viteza nenul este echivalentă cu existenţa a două viteze diferite la capetele moleculei, fapt ce poate fi interpretat ca o mişcare relativă a unui capăt al moleculei faţă de celălalt [8]. Descompunerea forţelor hidrodinamice şi electrice în componente longitudinale şi normale ale lanţului moleculei pune în evidenţă forţe de întindere F_1, având ca efect destructurarea şi momentul de rotaţie care determină orientarea moleculei (fig. 1).

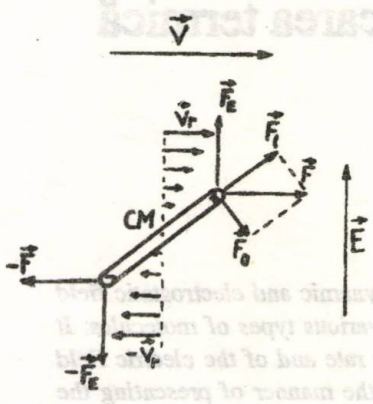


Fig. 1. Acţiunea forţelor asupra moleculei polare simplificate

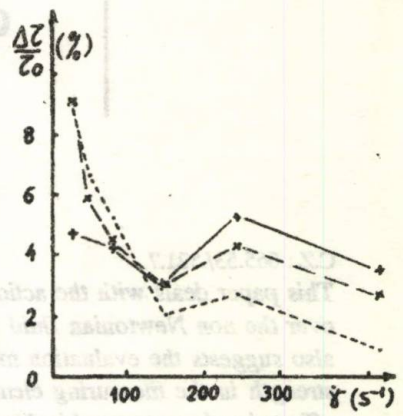


Fig.2. Dependenţa variaţiei relative $(\tau_E-\tau_0)/\tau_0$ în funcţie de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ şi de intensitatea câmpului electric:
+ + + $E = 229{,}5$ kV/m
x x x $E = 458{,}7$ kV/m
. . . . . $E = 687{,}5$ kV/m

Rezultatele experienţelor duc la concluzia că la diferenţe de potenţial U mici predominant este efectul cumulat al destructurării tixotropice şi al orientării în lungul liniilor de câmp hidrodinamic, în timp ce la câmpuri electrice intense predomină destructurarea şi orientarea în câmp electric. O parte a rezultatelor experimentale sunt prezentate în tabelul 1 în care $\Delta\tau$ este diferenţa între tensiunea de forfecare în prezenţa câmpului electric $E > 0$ şi tensiunea de forfecare în absenţa câmpului electric $E = 0$.

$$\Delta\tau^{(i,j))} = \tau^{(i)}\big|_{E_i>0} - \tau^{(j)}\big|_{E_j=0} \tag{3}$$

i şi *j* fiind numărul experienţei $i_{max} < j$.

Istoria solicitărilor la care este supus reziduul CT influenţează viscozitatea şi pe $\Delta\tau^{(i,i+1)}$ definit prin relaţia :

$$\Delta\tau^{(i,i+1)} = \tau^{(i)}\big|_{E_i>0} - \tau^{(i+1)}\big|_{E_{i+1}>0} \tag{4}$$

conform tabelelor 1 şi 2 deşi timpul de relaxare a reziduului, între solicitări, este acelaşi. Reprezentările grafice $\Delta\tau/\tau_0$ în funcţie de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ (fig. 2 şi 3) prezintă acelaşi fapt în mod spectaculos. Forfecarea la curgere în câmp electrostatic transversal al reziduului CT, pentru *i* mici, are un efect desfacerea unor grupuri de particule şi crearea unor asociaţii în special bazate în special pe interacţii electrice, care prezintă un maxim al mărimii $\Delta\tau/\tau_0$ implicit al viscozităţii la gradientul de viteză de 243 s^{-1}, asociaţii care se distrug probabil la viteze de forfecare mai mari când forţele hidrodinamice devin predominante (fig.2). Repetarea solicitărilor, pentru *i* mari, evidenţiază scăderea $\Delta\tau/\tau_0$ respectiv a viscozităţii dinamice spre viteze de forfecare $\dot{\gamma}$ mari, care poate fi pusă pe seama desfacerii asociaţiilor moleculare şi orientarea spre direcţia câmpului electric transversal curgerii, fapt ce determină creşterea rezistenţei la curgere urmată de o destructurare mai intensă (fig.3).

Aportul deosebit al câmpului electric nu este imediat sesizat , dar el poate fi evidenţiat în urma îndepărtării destructurării medii introduse de solicitatea la curgere, prin reprezentarea grafică $\Delta\tau_{corectat}/\tau_0$ în funcţie de viteza de forfecare (fig.4).

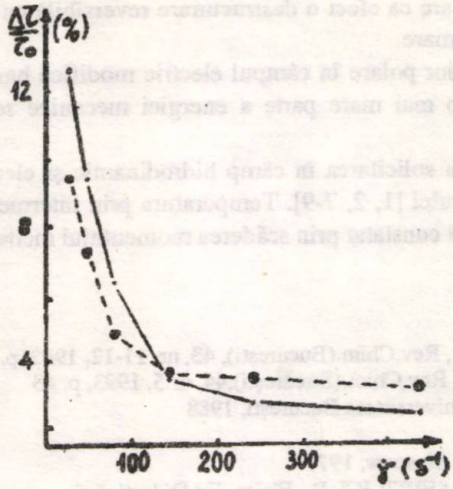


Fig. 3. Dependența variației relative $(\tau_E-\tau_0)/\tau_0$ în funcție de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ și de intensitatea câmpului electrostatic:
o o o $E = 0$ V/m
. . . . $E = 687,5$ kV/m

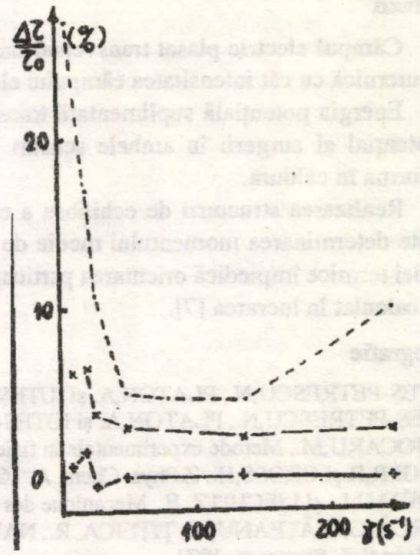


Fig. 4. Dependența variației relative a tensiunii de forfecare $(\tau_E^{\zeta}-\tau_0)/\tau_0$ în funcție de viteza de forfecare și de intensitatea câmpului electric E:
+ + + $E = 229,5$ kV/m
x x x $E = 458,7$ kV/m
. . . . . $E = 687,5$ kV/m

Tabelul 1

MODIFICAREA MĂRIMII DIFERENȚEI $\Delta\tau^{(i,j)}$ ÎN FUNCȚIE DE VITEZA DE FORFECARE $\dot{\gamma}$ ȘI DE INTENSITATEA MEDIE A CÂMPULUI ELECTRIC E LA TEMPERATURA DE 307 K (j=20)

$\dot{\gamma}_i$, s^{-1}	$i = 17$, $E_i = E_I$	$i = 18$, $E_i = E_{II}$	$i = 19$, $E_i = E_{III}$
	$\Delta\tau^{(i,j)}$, N/m^2	$\Delta\tau^{(i,j)}$, N/m^2	$\Delta\tau^{(i,j)}$, N/m^2
27	0,7	1,3	1,8
48,6	1	1,5	2,4
81	1,8	1,9	2,7
145,8	2,2	2,2	2,9
243	6,1	4,9	3,1
437,4	7,6	5,8	5,0

Tabelul 2

MODIFICAREA MĂRIMII DIFERENȚEI $\Delta\tau^{(i,i+1)}$ ÎN FUNCȚIE DE VITEZA DE FORFECARE $\dot{\gamma}$ ȘI DE INTENSITATEA MEDIE A CÂMPULUI ELECTRIC E LA TEMPERATURA DE 307 K (i = 15, 16)

$\dot{\gamma}_i$, s^{-1}	$i = 15$, $E_i = E_0$	$i = 16$, $E_i = E_{III}$
	$\Delta\tau^{(i,i+1)}$, N/m^2	$\Delta\tau^{(i,i+1)}$, N/m^2
27	0,7	0,4
48,6	2,1	0,5
81	2,3	0,9
145,8	2,7	1,8
243	4,4	3,2
437,4	7,2	5,4

Concluzii

Câmpul electric plasat transversal liniilor de curent are ca efect o destructurare reversibilă cu atât mai puternică cu cât intensitatea câmpului electric este mai mare.

Energia potențială suplimentară transmisă moleculelor polare în câmpul electric modifică bariera de potențial al curgerii în ambele sensuri [7], astfel că o mai mare parte a energiei mecanice se va transforma în căldură.

Realizarea structurii de echilibru a reziduului CT la solicitarea în câmp hidrodinamic și electric permite determinarea momentului mediu de dipol al moleculei [1, 2, 7-9]. Temperatura prin intermediul agitației termice împiedică orientarea particulelor polare fapt constatat prin scăderea momentului mediu de dipol calculat în lucrarea [7].

Bibliografie

1. IUTEȘ-PETRESCU,N., PLATON,A. și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev,Chim.(București), **43**, nr. 11-12, 1992, p. 43
2. IUTEȘ-PETRESCU,N., PLATON,A. și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev,Chim.(București),**44**, nr.5, 1993, p. 43
3. COJOCARU,M., Metode experimentale în fizica polimerilor, Universitatea București, 1988
4. SINGER,R și GROSS,H., Z.Phys. Chem. A. **165**, 1933, p. 161
5. LANDAU,L. și LIFCHITZ, E., Mecanique des fluides, Ed. Mir, Moscow, 1971
6. BÂRCĂ-GĂLĂȚEANU,N., ȚIȚEICA, R., NAUMESCU, M. și ȘEPTILICI, R., Fizica, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1971
7. IUTEȘ-PETRESCU,N., PLATON,A. și IUTEȘ-PETRESCU,T., Rev. Inst. Franc. du Petrole, (spre publicare mai 1993)
8. TZVETKOV, V.N., ESKIN,V.E. și FRENKELI,C. IA., Structura macromolecul v rastvorah, Izdatelstvo "Nauka", Moscova, 1964
9. TUDOSE,R.Z., VOLINTIRU,T., ASANDEI,N., LUNGU,M., M., MERICA,E., IVAN,G., Reologia compușilor macromoleculari, Introducere în reologie, Ed. Tehnică București, 1982

Intrat în redacție : 3 VI 1993

Recenzie

Hellmut York, Werner Funk, Walter Fischer, Hans Wimmer: **Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods, Vol. 1b; Physical and Chemical Detection Methods: Activation Reactions, Reagent Sequences, Reagents II**

VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1994

Cromatografia pe strat subțire este cea mai răspândoită tehnică de separare și detectare a substanțelor și va rămâne la fel de actuală, fiind extrem de simplă. Această tehnică necesită o aparatură ce poate fi confecționată sau achiziționată la un preț de cost scăzut. Progresul acestei metode va consta în îmbunătățirea tehnologiei de obținere a plăcilor cromatografice, a metodelor de detectare "in situ" pentru mărirea detectabilității și identificarea probelor, precum și în elaborarea de noi strategii de optimizare a sistemelor de separare de plăci.

În această lucrare sunt prezentate metodele de detecție a substanțelor separate prin cromatografia pe strat subțire. Cartea este structurată pe două părți, și anume: partea I cuprinde metodele specifice de detecție, iar partea a II-a se referă la reactivii de detecție în ordine alfabetică.

Metodele specifice de detecție sunt clasificate în funcție de modul de activare a reacției (activare fotochimică, termochimică și respectiv, electrochimică), simplificând foarte mult munca cromatografistului.

De asemenea, în prima parte a cărții, în două capitole, sunt prezenți reactivii pentru recunoașterea grupelor funcționale și tipurile de reacții ce au loc între reactivul de detecție și substanța separată (substituție electrofilă, oxidare și reducere, cuplare azo, complexare etc.)

Partea a II-a a cărții conține monografia a 65 de reactivi grupați în ordine alfabetică. Pentru fiecare reactiv este prezentat modul de preparare, reacția ce are loc între reactiv și substanța separată, modul de lucru și exemplificarea unei separări și identificări cromatografice cu acest reactiv.

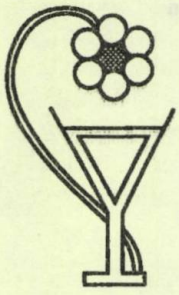
O realizare importantă a lucrării o constituie introducerea de către autori a unor fotografii color după cromatogramele originale.

Cartea se încheie cu lista companiilor producătoare de aparatură și materiale cromatografice, denumirea și acronimele reactivilor și indexul colectiv la volumele 1a și 1b.

Prezenta carte este o realizare de excepție a autorilor, specialiști de înaltă clasă, și a valoroasei edituri VCH. Cartea se adresează specialiștilor, cercetătorilor, cadrelor didactice din învățământul superior și studenților, care se pot documenta în legătură cu separarea și detectarea substanțelor prin cromatografie pe strat subțire.

C. MĂRUȚOIU

ÎN ATENŢIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă oferă pentru sănătatea Dvs din Farmacia Domnului:

Extracte variate din plante medicinale din cultură şi floră spontană, de uz cosmetic şi farmaceutic
Medicamente: Anghirol, Fitodiab, Neuromion, Chelstop
Săpun moale, lichid destinat protecţiei epidermei
Oţet alimentar vitaminizant

Plante, principii active şi medicamente naturale noi

Gălbenelele (Calendula officinalis)

Formule complexe

Gălbenelele au un conţinut bogat în principii active, fapt pentru care ele intră în componenţa diverselor formule complexe (amestecuri de plante), contribuind astfel la tratarea sau ameliorarea unor boli cum ar fi:

1 - Gastrită hiperacidă şi ulcer gastroduodenal

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 30 g
- Sunătoare (Herba Hyperici) - 35 g
- Frunze de roiniţă (Folium Melissae) - 20 g
- Flori de muşeţel (Flores Chamomilae) - 10g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix Symphyti) - 5 g

• infuzia obţinută din o lingură amestec de plante la o cană de apă
• se beau 2-3 căni pe zi, între mese

2 - Hepatita acută

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae)
- Rizomi de stânjenel galben (Rhizoma Iridis)
- Plantă întreagă de păpădie (Herba Taraxaci cum radicis)

Se amestecă în părţi egale.

• decoct de 3 min obţinut din 5 g amestec la o cană de apă
• se bea în cursul unei zile

3 - Reumatism

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 20 g
- Frunze de frasin (Folium Fraxini)- 20 g
- Frunze de mesteacăn (Folium Betulae) - 20 g
- Frunze de ienuper (Fructus Juniperi) - 10 g
- Coajă de salcie (Cartex Salicis) - 30 g

• decoct de 5 min, obţinut din o lingură de amestec la o cană de apă
• se beau 1-2 căni pe zi în perioadele dureroase

4 - Hemoroizi

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 15 g
- Flori de coada şoricelului (Flores Millefolii) - 15 g
- Şovârv (Herba Origani) - 10 g
- Pelin (Herba Absinthii) - 10 g
- Flori de arnică (Flores Arnicae) - 10 g
- Rădăcină de tătăneasă (Radix Symphyti) - 20 g

- Coajă de stejar (Cortex Quercus) - 20 g
- decoct de 10 min în 100 ml apă, obținut din 2 linguri amestec de plante umectate cu 4 linguri de alcool de 60° în vas închis și lăsate 8-10 h în contact, după care se filtrează printr-un tifon
- se folosește pentru 1-2 badijonări locale în cursul serii

5 - Conjunctivite, blefarite și pleoape ridate

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 20 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) - 20 g
- Sulfină (Herba Meliloti) - 20 g
- Turiță mare (Herba Agrimoniae) - 40 g
- infuzie obținută din 2 linguri amestec la o cană de apă
- se folosește sub formă de spălături ale ochilor sau comprese

6 - Conjunctivite muco-purulente

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 20 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomilae) - 20 g
- Isop (Herba Hyssopi) - 20 g
- Flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) - 30 g
- Flori de albăstrele (Flores Cyani) - 10 g
- infuzie obținută din o lingură amestec la o cană de apă
- se fac spălături ale ochilor de 2 ori pe zi, iar între acestea se aplică comprese

7 - Infecții și inflamații genitale la femei

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 20 g
- Troscot (Herba Polygoni) - 20 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomilae) - 20 g
- Coada racului (Herba Anserinae) - 10 g
- Frunze de urzică (Folium Urticae) - 10 g
- Urzică moartă albă (Herba Lamii albi) - 10 g
- decoct de 5 min obținut din 3 linguri de amestec la 1 l de apă
- se fac minimum 3 spălături pe zi din care una înainte de culcare

8 - Tricomonoză

Rp - Flori de galbenele (Flores Calendulae) - 30 g
- Flori de iasomie (Flores Philadelphii) - 30 g
- Flori de mușețel (Flores Chamomilae) - 20 g
- Flori de salcâm (Flores Acaciae) - 10 g
- Flori de urzică moartă albă (Flores Lamii albi) - 10 g
- infuzie obținută din o lingură amestec la o cană de apă
- se beau 3 căni pe zi

9 - Dismenoree însoțită de Leucoree

Rp - Flori de gălbenele (Flores Calendulae) - 20 g
- Traista ciobanului (Herba Bursae pastoris) - 30 g
- Frunze de mentă (Folium Menthae) - 30 g
- Frunze de salvie (Folium Salviae) - 10 g
- Flori de iasomie (Flores Phyladelphii) - 10 g
- infuzie obținută din 2 linguri de amestec la 1/2 l de apă
- se beau 2 căni pe zi, din care una în mod obligatoriu seara la culcare

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Farmacia din cămară, Ed. F&STIL Comerce, București, 1995
2. CRISTIAN, N. și OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iași, 1994
4. VALENT, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale, Ed. Gramond Junior, București, 1994
5. MOCANU, Ș., Farmacia Naturii, Ed. Militară, București, 1993
6. BOJOR, O. și POPESCU, O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed. Edimpex - Speranța, București, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hungo-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. și RĂDUCANU, D., Terapia Naturisă, Ed. Științifică, București, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. și ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, București, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Militară, 1987
11. BOJOR, O. și ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, București, 1984
12. RADU, A. și ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, București, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. și HAȚIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, București, 1979
14. ALEXANDRU-PEIULESCU, M. și POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, București, 1978

LILIANA MANEA

IOAN PÂRJOL
OCTAVIAN FLOAREA

Aspecte privind curgerea gaz-lichid în dispozitive gaz-lift

I. Influența debitului de gaz și a înălțimii lichidului asupra fracției de gaz din strat

C.Z.: 541.123:66.02

Our experimental results in the gas-lift systems with external recirculation duct guide to a dependence void fraction on superficial velocities and, moreover, on the initial liquid high in this type of device.
The group of experimental data is divided in two parts, one, for the case with low flow rates (≤ 80 l/h) of the gas as driving fluid and, high flow rates (1-4 mc/h), on another hand. In the first case there is not produced a two-phase flow in the device. The tube with gas-liquid mixture for this situation is similar to a very small diameter bubble column.

Sistemele gaz-lichid reprezintă un tip de sistem eterogen care apare frecvent în procesele din industria chimică, în utilaje ca: reactoare chimice, coloane de rectificare, absorbție, refierbătoare, cuptoare pentru vaporizare etc.

Existența dublei faze ridică probleme numeroase datorită modificării continue a formei fazei gazoase în timpul deplasării, tendinței acesteia de a se deplasa ascendent, precum și influența presiunii asupra gazului. Efectele interacțiunii dintre faze sunt în acest caz mai importante decât în cazul sistemelor solid-lichid.

Geometria sistemului, funcție de direcția curentului principal, (orizontal, vertical, înclinat, în sus sau în jos,) are o influență hotărâtoare asupra curgerii.

Curgerea bifazică gaz-lichid (când cel puțin una dintre faze se află în mișcare) este caracterizată prin câmpul de viteză și presiune, iar în acest caz și de distribuția fazelor. Pentru a caracteriza acest ultim aspect se introduc două mărimi, prima, fracția de gaz din volumul studiat, definită ca o mărime medie astfel:

$$\bar{\varepsilon} = V_{gaz}/V \tag{1}$$

în care: V este volumul stratului, V_{gaz} - volumul gazului din volumul V.

Se poate defini și o fracție de gaz locală dată de relația:

$$\varepsilon = A_{gaz}/A \tag{2}$$

în care: A este secțiunea aparatului; A_{gaz} - aria ocupată de gaz în secțiunea A. Trebuie făcută precizarea că datorită caracterului fluctuant (aleator) al curgerii bifazice gaz-lichid, acesta reprezintă medii temporale și nu instantanee. A doua mărime este reprezentată de fracția volumetrică sau "calitatea volumetrică" a curgerii dată de expresia:

$$\beta = G_{vg}/(G_{vl} + G_{vg}) \tag{3}$$

în care: G_{vg} reprezintă debitul volumetric de gaz; G_{vl} - debitul volumetric de lichid. Această mărime apare în cazul sistemelor bifazice gaz-lichid care se află în totalitate în mișcare generală (exemplu - curgerea printr-o conductă). Prima dintre mărimi este legată de volumul utilajului, în care se află amestecul, iar a doua de curgere. Între ele există relația:

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{\beta}{1-\beta} \cdot w_l/w_g \tag{4}$$

Ing. IOAN PÂRJOL, prof. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica București. Facultatea de Chimie Industrială

în care, w_l, w_g sunt vitezele medii ale lichidului şi gazului, m/s. Utilizarea acestei ecuaţii la determinarea fracţiei de gaz din strat nu este posibilă datorită imposibilităţii determinării vitezei celor două faze. Totuşi determinarea fracţiei de gaz este importantă, după cum s-a mai spus, deoarece este legată de dimensionarea utilajului. Determinarea acesteia a făcut obiectul multor lucrări teoretice şi experimentale din care se pot cita [2, 4, 5, 7-10], existând următoarele posibilităţi generale de evaluare ca metode experimentale, corelaţii semiempirice şi utilizarea ecuaţiilor de conservare a proprietăţii. Prima dintre acestea constă în determinarea fracţiunii de gaz pentru diferite sisteme experimentale şi corelarea acesteia fie cu debitul de gaz, fie cu viteza superficială (fictivă) a acestuia.

A doua constă din modularea curgerii, cel mai utilizat model fiind "modelul fluxului derivat" (drift flux model) a lui Findlay şi Zuber, care reprezintă un model semiempiric cu doi parametri determinaţi experimental sau considerând diferite ecuaţii pentru viteza ansamblului de bule.

Ultima metodă utilizează analiza numerică a ecuaţiilor de conservare a masei, cantităţii de mişcare şi energiei, scrise după caz într-o formă mai mult sau mai puţin dezvoltată. Această abordare reprezintă cea mai logică cale, dar prezintă inconvenientul efortului de calcul foarte mare în lipsa unor simplificări. Aceasta se datorează structurii aleatoare a curgerii bifazice. Curgerea bifazică, în majoritatea situaţiilor, este puternic turbulentă, iar funcţiile pentru viscozitate şi densitate sunt funcţii discontinue la interfaţa dintre faze. Această curgere turbulentă este puternic anizotropă astfel că ecuaţiile de conservare trebuie să conţină în mod obligatoriu mărimi caracterizate statistic spaţial şi temporal pentru a admite derivate continue de un anumit ordin.

Din considerente practice prima dintre posibilităţi este cea mai utilizată pentru obţinerea fracţiei de gaz sau cele bazate pe modele simplificate ca (Marucci 1962), analiză dimensională (Akita şi Yoshida 1973, Isopescu şi Smigelschi 1976) sau ecuaţii empirice. Una dintre cele mai complete ecuaţii este cea prezentată de Akita şi Yoshida şi are forma:

$$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^4} = Fr \cdot Ga^{0,5} \cdot Eo^{1/8} \qquad (5)$$

unde grupurile adimensionale Froude, Galilei şi Eötvös (Bond) sunt date de relaţia:

$$Fr = w_{sg}/(gd)^{0,5};\ Ga=gd^3/\nu^2;\ Eö=gd^2\rho_l/\sigma \qquad (6)$$

unde, w_{sg} este viteza superficială a gazului; d-diametrul coloanei; restul mărimilor sunt proprietăţile fazei lichide.

Lucrarea de faţă nu urmăreşte în principal determinarea fracţiei de gaz, aceasta fiind un obiectiv secundar, ci influenţa acesteia într-un dispozitiv gaz-lift cu circulaţie externă. Ca valoare aplicativă acest dispozitiv nu prezintă un interes deosebit, însă, pentru o serie de echipamente, principiul său de funcţionare are aplicabilitate directă la dimensionare, ca în cazul refierbătoarele termosifon, reactoare biochimice (fermantatoare) etc. Circulaţia în acest caz fiind provocată natural există o puternică interdependenţă între fracţia de gaz din strat şi calitatea volumetrică a curgerii.

Din acest punct de vedere acest dispozitiv poate fi utilizat pentru simularea la "rece" a refierbătoarelor termosifon.

Dispozitive gaz-lift

Tipurile principale de dispozitive gaz-lift sunt prezentate în [5] împreună cu caracteristicile geometrice principale, iar o serie de date privind hidrodinamica curgerii, în [1, 3, 5, 7,8]. Lucrarea lui Marchuk (1986) se apropie, în privinţa instalaţiei experimentale, de prezenta lucrare, diferenţa existând doar în privinţa formei geometrice a coloanei cu fluid bifazic. Corelaţiile obţinute sunt date sub formă empirică astfel:

$$w_l = 9,9\ w_{sg}^{0,4} \qquad (7)$$

iar pentru fracţia de gaz,

$$\varepsilon = 0,047\ .\ w_{sg}^{0,59} \qquad (8)$$

Blenke în [5] şi Marquart în [7] definesc gradul de circulaţie ca raportul dintre debitul de lichid şi debitul de gaz introdus, numit şi rată de circulaţie. Introducând o viteză medie fictivă dedusă din dublarea debitului, deoarece instalaţia lor este un dispozitiv gaz-lift clasic cu tub de circulaţie (draft tube), ei obţin o curbă unică pentru raportul Re_m/Re_o unde primul grup este numărul Reynolds calculat cu viteza medie, iar cel de al doilea este numărul Reynolds al gazului calculat pentru dispozitivul de dispersare.

Instalaţia, metoda experimentală şi parametrii de lucru

Instalaţia experimentală a fost construită ţinând cont de posibilităţile de măsurare existente şi este prezentată în figura 1.

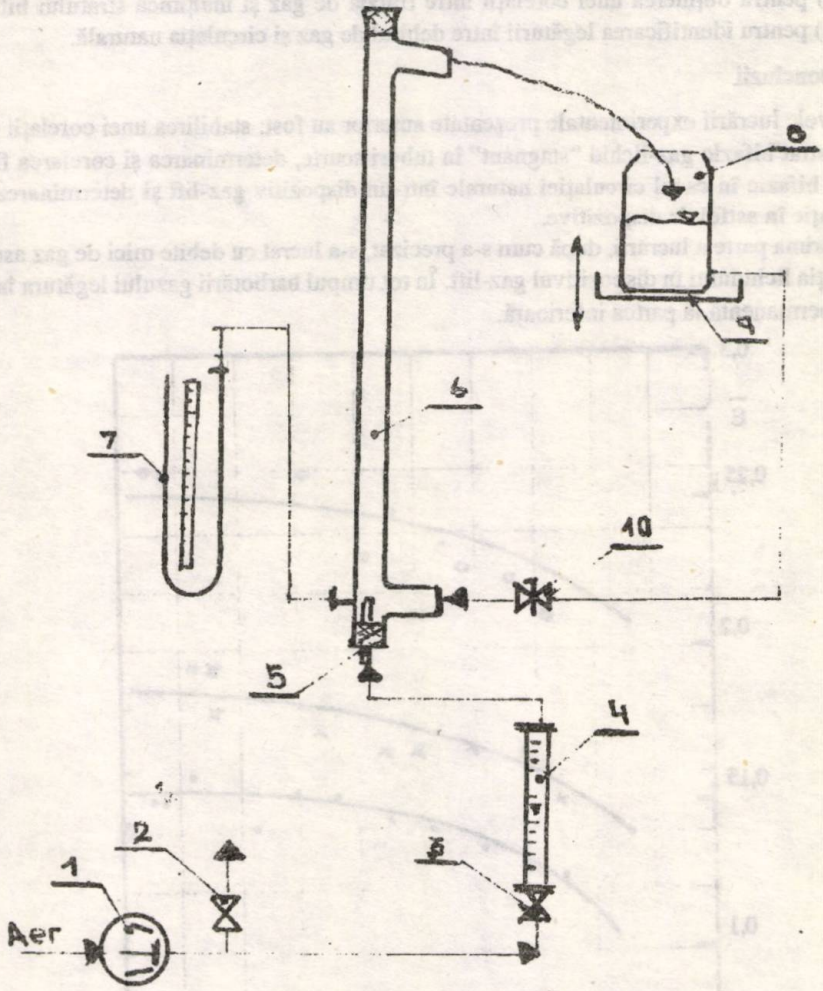


Fig. 1. Instalaţia experimentală
1 - compresor; *2* - robinet reglare debit; *3* - robinet rotametru; *4* - rotametru; *5* - dispozitiv introducere gaz; *6* - tub; *7* - manometru; *8* - vas separator, *9* - suport mobil; *10* - robinet cu cep

Partea principală a instalaţiei constă dintr-un tub de sticlă cu diametrul interior de $\phi = 20$ mm şi înălţimea h = 1 m cuprinsă între intrarea gazului în orificiile de dispersare şi ieşirea gazului din tub. Aerul este furnizat de un compresor cu piston, fiind introdus în tub printr-un dispozitiv de dispersare sub forma unui tub de sticlă cu diametrul de 6 mm astupat la capăt, aerul ieşind prin 4 orificii cu diametrul de 1,5 mm, plasate radial.

Debitul de aer este măsurat cu un rotametru, reglajul acestuia făcându-se prin eşapare în atmosferă, iar reglajul fin de la robinetul rotametrului. Amestecul bifazic, care iese pe la partea superioară a tubului 6, este separat de aer în vasul 8, lichidul revenind în tub prin conducta de recirculare, care poate fi blocată cu ajutorul robinetului cu cep 10. Vasul 8 este susţinut pe un dispozitiv, astfel încât poziţia sa pe verticală poate fi reglată, controlându-se în acest fel nivelul lichidului din tub.

Instalaţia este prevăzută şi cu un manometru cu tub U (poziţia 7) care măsoară presiunea la baza coloanei. În plus pentru măsurarea debitelor mici de lichid instalaţia poate fi prevăzută cu un rotametru pentru lichid, debitele mari măsurându-se cu mensura şi cronometarea timpului.

Fracţia de gaz se determină prin măsurarea coloanei de lichid fără aer şi de amestec bifazic. În cazul când are loc circulaţia lichidului prin dispozitivul gaz-lift înălţimea stratului bifazic se ia egală cu cea a coloanei de 1 m. În situatia când se lucrează cu debit mic de gaz, circulaţia nu are loc. Pentru stabilirea

fracției de gaz din strat s-a măsurat înălțimea stratului bifazic din coloană, iar înălțimea de lichid din strat s-a determinat prin închiderea robinetului 10 și oprirea aerului. Diferența de înălțime raportată la înălțimea stratului bifazic reprezintă fracția de gaz.

Ca fluide de lucru s-au utilizat apa și aerul. S-a lucrat cu două tipuri de debite de aer, unele mici (40, 60, 80 l/h) pentru obținerea unei corelații între fracția de gaz și înălțimea stratului bifazic și debite mari (1-4 mc/h) pentru identificarea legăturii între debitul de gaz și circulația naturală.

Comentarii și concluzii

Obiectivele lucrării experimentale prezentate anterior au fost: stabilirea unei corelații pentru fracția de gaz într-un strat bifazic gaz-lichid "stagnant" în tuburi scurte, determinarea și corelarea fracției de gaz pentru un strat bifazic în cazul circulației naturale într-un dispozitiv gaz-lift și determinarea debitului de lichid în circulație în astfel de dispozitive.

Pentru prima parte a lucrării, după cum s-a precizat, s-a lucrat cu debite mici de gaz astfel încât nu a avut loc circulația lichidului în dispozitivul gaz-lift. În tot timpul barbotării gazului legătura între cele două coloane a fost permanentă la partea inferioară.

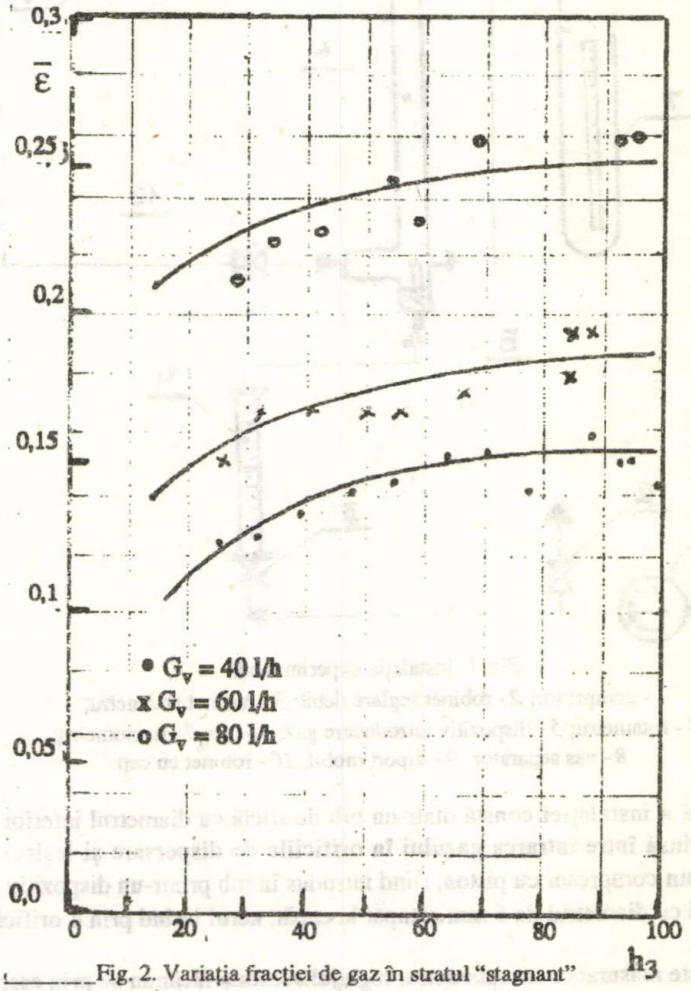


Fig. 2. Variația fracției de gaz în stratul "stagnant"

Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2, observându-se că fracția de gaz crește atât cu debitul, cât și cu înălțimea stratului bifazic, variația semnificativă fiind la înălțimi mici. Pentru stabilirea tipului de corelație empirică s-au reprezentat datele pentru stratul "stagnant" în coordonate dublu logaritmice la viteză superficială constantă. Se observă din figura 3 că datele se așează pentru cele trei debite pe drepte aproximativ paralele, având ecuațiile, obținute prin metoda celor mai mici pătrate, de forma:

$$G_v = 40\ \text{l/h};\ W_{sg} = 0{,}035\ \text{m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}164 \cdot h^{0,196}$$
$$G_v = 60\ \text{l/h};\ W_{sg} = 0{,}0525\ \text{m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}204 \cdot h^{0,196} \quad (9)$$
$$G_v = 80\ \text{l/h};\ W_{sg} = 0{,}07\ \text{m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}252 \cdot h^{0,196}$$

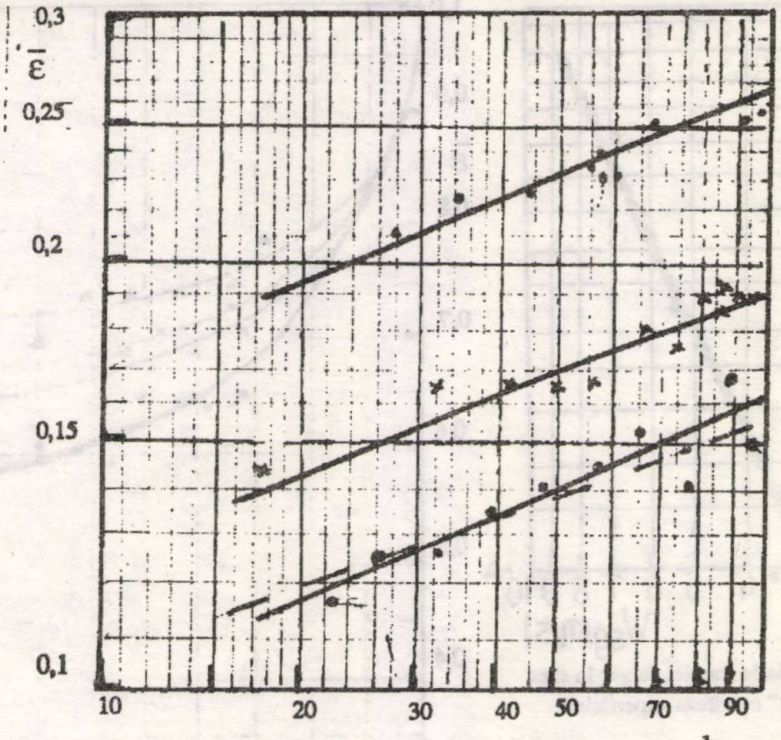


Fig. 3. Variația fracției de gaz în strat stagnant în coordonate dublu logaritmice

După cum se observă raportul,

$$\bar{\varepsilon}/h^{0,196} = \text{ct.}$$

constantă, care depinde de viteza superficială a gazului. Considerând că variația cu viteza superficială este de forma,

$$\bar{\varepsilon}/h^{0,196} \quad a \,.\, W_{sg}{}^{b} \tag{10}$$

unde *a,b* sunt constante, prin reprezentarea în coordonate dublu logaritmice ca în figura 3 a., se observă că cele trei puncte se așează pe o dreaptă. Prin prelucrarea celor trei valori se obține ecuația:

$$\bar{\varepsilon} = 1,22 \,.\, h^{0,196} \,.\, W_{sg}{}^{0,6} \approx 1,22 \,.\, h^{0,2} \,.\, W_{sg}{}^{0,6} \tag{11}$$

în care, h este înălțimea lichidului bifazic în tub, m; W_{sg} - viteza superficială a gazului, m/s. În figura 6 s-au reprezentat valorile determinate experimental și cele date de ecuația (11) observându-se buna concordanță dintre ele.

Totuși, după cum se observă, de la $\varepsilon = 0,2$ punctele sunt în majoritate sub diagonală ceea ce presupune existența a două domenii. Ecuația (11) are meritul de a ține seama și de înălțimea stratului bifazic definind în mod univoc cele două dimensiuni determinante ale echipamentului, diametrul și înălțimea, pentru o fracție de gaz necesară.

În a doua parte a lucrării este prezentată obținerea fracției de gaz în condițiile circulației prin dispozitivul gaz-lift. Deoarece stratul bifazic în această situație are înălțimea tubului (h=1 m), s-a corelat de această dată fracția de gaz cu înălțimea inițială a lichidului din tub, rezultatele fiind redate în figurile 4 și 5.

Cele patru curbe au fost extrapolate până la $\bar{\varepsilon} = 1$, când $h = 0$. Pentru a obține o corelație generală pentru aceste curbe s-au reprezentat datele în coordonate dublu logaritmice, metric-logaritmice și logaritmic-metric pentru $W_{sg} = \text{ct.}$

S-a observat că cel mai bine se grupează și răspund cerinței ca $\bar{\varepsilon} = 1$ după coordonate metric-logaritmice, care dau corelația generală:

$$h = \exp(a + b \,.\, \bar{\varepsilon})$$

care prin logaritmare dă:

$$\ln h = a + b \,.\, \bar{\varepsilon}$$

rezultând

$$\bar{\varepsilon} = -a/b + 1/b \ln h; \; \bar{\varepsilon} = C_1 + C_2 \,.\, \ln h \tag{12}$$

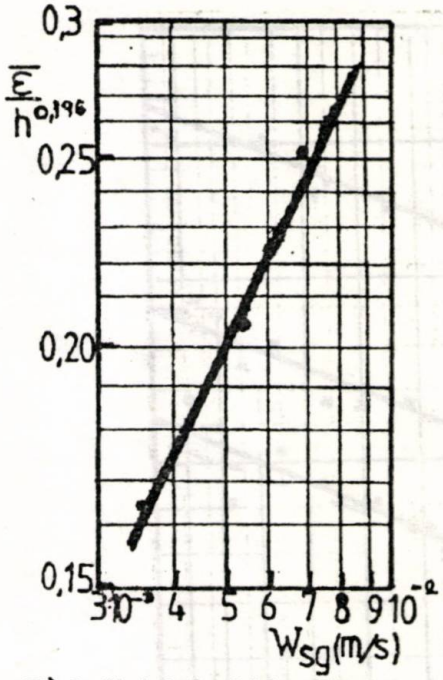


Fig. 3a. Variația fracției de gaz în strat "stagnant" cu viteza superficială

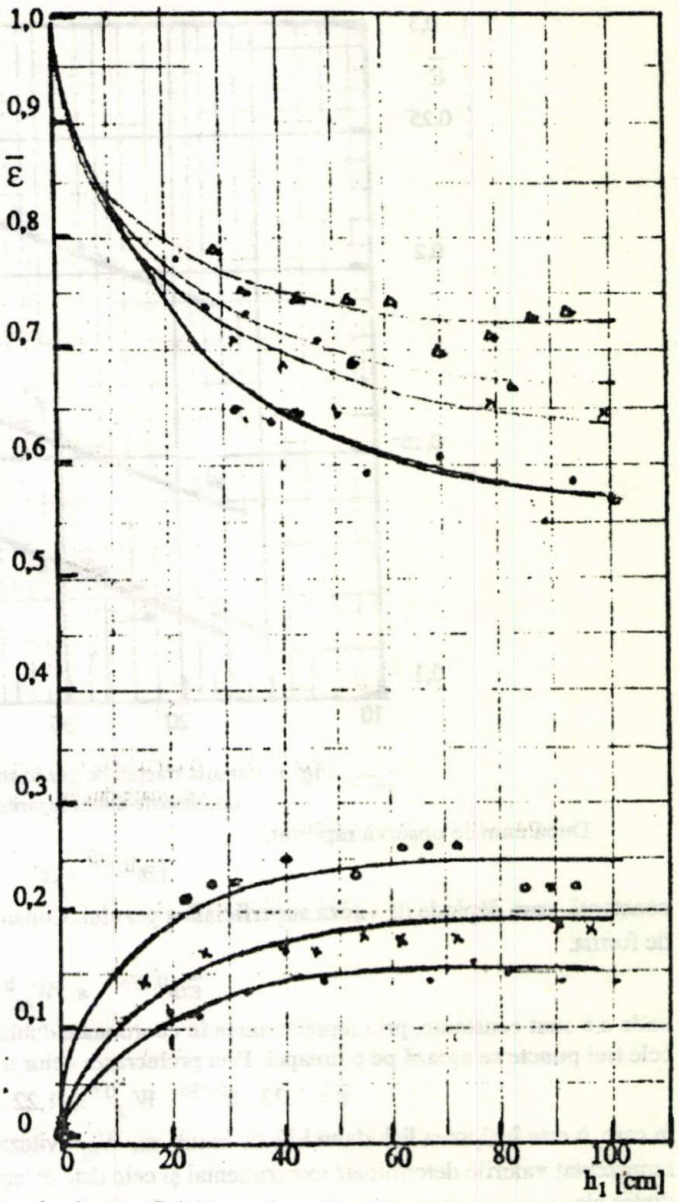


Fig. 4. Evoluția fracției de gaz în stratul "stagnant" (jos) și în stratul în circulație

Pentru fiecare debit, din care rezultă o viteză superficială, se observă următoarele ecuații de tip (12):

$$G_v = 1 \text{ mc/h};\ W_{sg} = 0{,}885 \text{ m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}56 - 0{,}1 \cdot \ln h$$
$$G_v = 2 \text{ mc/h};\ W_{sg} = 1{,}77 \text{ m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}652 - 0{,}064 \cdot \ln h \quad (13)$$
$$G_v = 3 \text{ mc/h};\ W_{sg} = 2{,}65 \text{ m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}6758 - 0{,}0629 \ln \cdot h$$
$$G_v = 4 \text{ mc/h};\ W_{sg} = 3{,}54 \text{ m/s};\ \bar{\varepsilon} = 0{,}694 - 0{,}0645 \ln \cdot h$$

obținute prin metoda celor mai mici pătrate. Se observă că ambele constante din ecuațiile (12) și (13) sunt variabile cu viteza superficială. Astfel, fiecare din acești parametrii a fost făcut să varieze cu viteza superficială după ecuații de forma:

$$C_1 = a_1 \cdot W_{sg}^{\ b_1};\ C_2 = a_2 \cdot W_{sg}^{\ b_2}$$

Utilizând constantele din ecuația (13), tot prin metoda celor mai mici pătrate s-au determinat cele patru constante, care, sub formă de expresii ale vitezei superficiale introduse în ecuația (12), dau expresia finală pentru fracția de gaz medie în acest caz,

$$\bar{\varepsilon} = 0{,}5794 \cdot W_{sg}^{\ 0{,}1557} - 0{,}089 \cdot W_{sg}^{\ -0{,}3278} \cdot \ln h \quad (14)$$

în care h reprezintă înălțimea inițială a lichidului în tub, m. În figură s-au prezentat și curbele calculate cu ecuația (14), care aproximează suficient de bine datele experimentale.

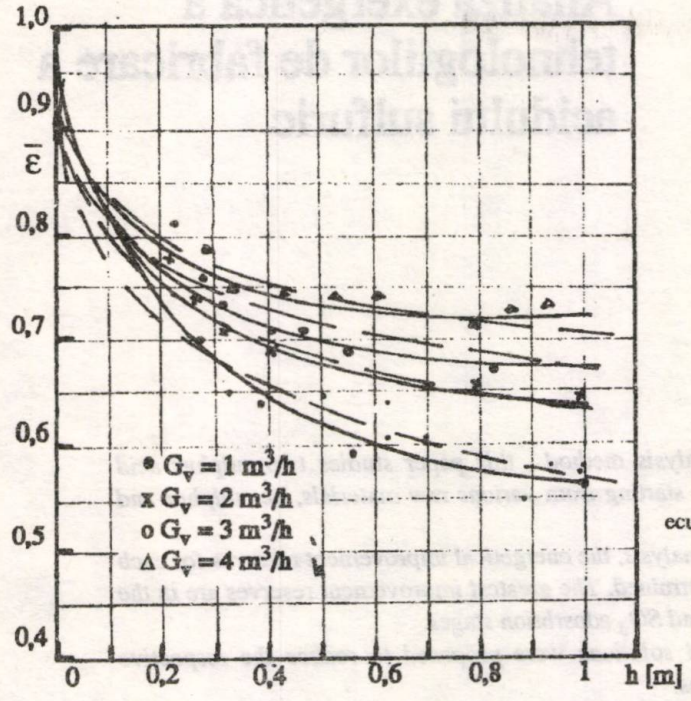


Fig. 5. Comparația între fracția de gaz determinată experimental și cea dată de ecuația (14) pentru stratul bifazic în circulație

——— date experimentale
– – – – – – date calculate cu ecuația (14)

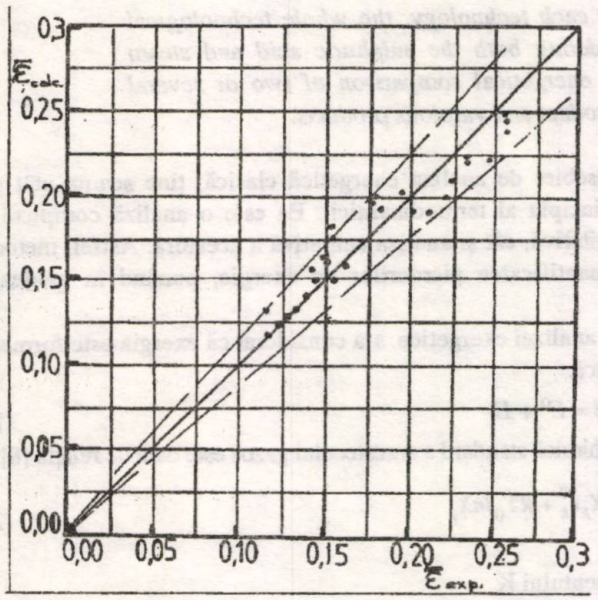


Fig. 6. Comparație între valorile calculate și cele experimentale pentru fracția de gaz în stratul "stagnant"

Bibliografie

1. KELESSIDES, V.C. și DUKLER, A.E., Int. Multiphase Flow, **15**, nr. 2, 1989
2. BARNEA, D., SHEMER, L., Int. Multiphase Flow, **15**, nr. 4, 1989, p. 495
3. BOTTON, R. .a., Int. Chem. Eng., **27**, nr. 2, 1987, p. 243
4. CLARK, N.N. și FLEMNER, R.L., Aiche J., **31**, nr. 3, 1985, p. 500
5. BLENKE, H., Loop Reactors, Adv. in Biochemical Eng., **13**, 1979
6. BRAUNER, N. și BARNEA, D., Chem. Eng. Sci., **41**, nr. 1, 1986, p. 159
7. MAQUANT, R., Int. Chem. Eng., **21**, nr. 3, 1981, p. 399
8. MERCHUK, D.C., Chem. Eng. Sci., **41**, nr. 1, 1986, p. 11
9. HUGHMARK, C.A., Chem. Eng. Prog., **53**, nr. 4, 1962, p. 62
10. ISOPESCU, A., SMIGELSCHI, O., Rev. Chim. București, **27**, nr. 10, 1976, p. 852

Intrat în redacție: 4 VII 1995

DUMITRU JIANU
ILIE SIMINICEANU
MARIN BICĂ

Analiza exergetică a tehnologiilor de fabricare a acidului sulfuric

C.Z.: 661.25

By using energetic analysis method , this paper studies two sulphur acid manufacturig processes starting from various raw materials, i.e. sulphur and pyrites.

Following a thorough analysis, the energetical improvement reserves for each process phase were determined. The greatest improvement reserves are in the raw materials burning and SO_3 adosrbtion stages.

Therefore technological solutions were proposed to reduce the respective processes irreversibilities.

There were also determined, for each technology, the whole technological flow exergetic efficiency, considering both the sulphuric acid and steam produced. This index allows an energetical comparison of two or several technologies, both for the same product and varoious products.

Metoda de analiză exergetică, spre deosebire de analiza energetică clasică, ține seama atât de primul principiu, cât și de cel de al doilea principiu al termodinamicii. Ea este o analiză completă a proceselor, deoarece realizează atât analiza cantitativă, cât și analiza calitativă a acestora. Astfel, metoda de analiză exergetică permite depistarea și cuantificarea pierderilor de exergie, punând în evidență ireversibilitatea proceselor respective.

În cazul proceselor chimice, la realizarea analizei exergetice, s-a considerat că exergia este formată doar din componenta chimică și componenta fizică:

$$E = E^{o} + E_f \tag{1}$$

Pentru un amestec de gaze ideale, exergia chimică standard a amestecului gazos este dată de relația [8]:

$$\tilde{\varepsilon}^{0} = \sum_k X_k \tilde{\varepsilon}_k^{0} + RT_0 \ln X_k \tag{2}$$

unde ε^{o}_k este exergia chimică standard a componentului K.

Componenta fizică a exergiei pentru un amestec de gaze ideale, este de forma:

$$\tilde{\varepsilon}_f = (T - T_0) \sum_k X_k \tilde{C}^{\varepsilon}_{p,k} \tag{3}$$

unde:

$$\tilde{C}^{\varepsilon}_p = \frac{1}{T - T_0}\left[\int_{T_0}^{T} \tilde{C}_p dT - T_0 \int_{T_0}^{T} \frac{\tilde{C}_p dT}{T}\right] \tag{4}$$

este capacitatea exergetică molară medie la presiune constantă, pentru evaluarea modificării exergiei, iar valorile ei pentru unele gaze se găsesc în lucrarea [8].

Ing.DUMITRU JIANU, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice, Craiova.
Prof.dr.ing.ILIE SIMINICEANU, Universitatea "Gh.Asachi"Iași, Facultatea de Chimie .
Ing.MARIN BICĂ, Universitatea din Craiova, Facultatea de Mecanică.

Ţinând seama de relaţia (1), (2), (3), exergia fluxului de gaze va avea următoarea formă generală:

$$E = n\left[\sum_k X_k \tilde{\varepsilon}_k^0 + RT_0 \ln X_k + (T - T_0)\sum_k X_k \tilde{C}_{p,k}^{\varepsilon}\right] \tag{5}$$

De asemenea, entalpia amestecului de gaze ideale s-a considerat formată din entalpia chimică şi entalpia fizică [10]:

$$H = \sum_k n_k \tilde{h}_{d,k}^0 + \sum_k n_k \tilde{h}_{f,k} \tag{6}$$

Primul termen al relaţiei (6) reprezintă componenta chimică a entalpiei (the entalpy of devaluation $\tilde{h}_d^0$), iar valorilor ei se găsesc în tabelele din lucrarea [10].

Al doilea termen al relaţiei (6) reprezintă componenta fizică a entalpiei şi este dată de relaţia:

$$\sum_k n_k \tilde{h}_{f,k} = (T - T_0)\sum_k n_k \tilde{C}_{p,k}^{h} \tag{7}$$

unde:

$$\tilde{C}_p^h = \frac{1}{T - T_0}\int_{T_0}^{T} \tilde{C}_p dT \tag{8}$$

este capacitatea calorică molară medie la presiune constantă, pentru evaluarea modificării entalpiei.

Toate aceste relaţii se vor utiliza pentru întocmirea bilanţurilor energetice şi exergetice, în vederea analizării a două tehnologii de fabricare a H_2SO_4, prin care se vehiculează mari cantităţi de materii prime şi energie. Tehnologiile de fabricare a acestui produs se pretează efectuării analizei exergetice deoarece, pe lângă H_2SO_4 rezultă şi importante cantitaţi de abur.

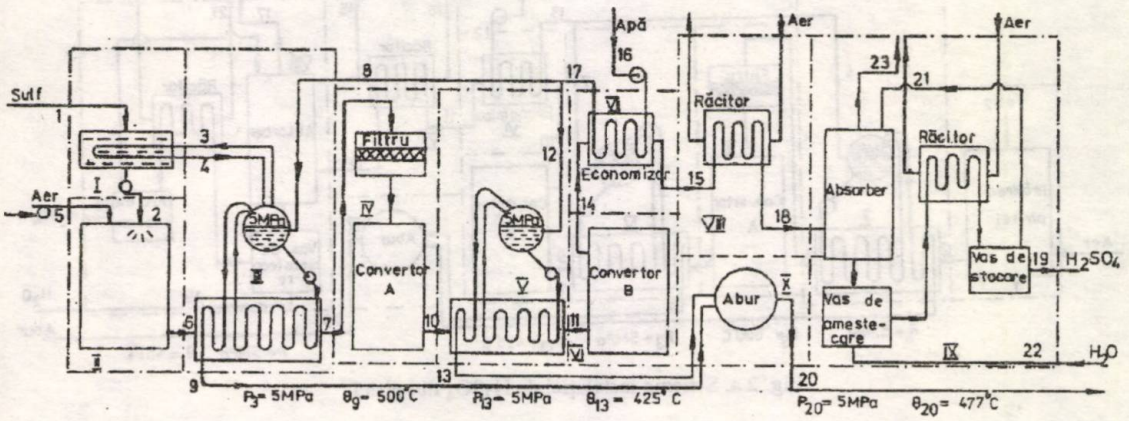


Fig. 1a. Schema instalaţiei de H_2SO_4 din sulf

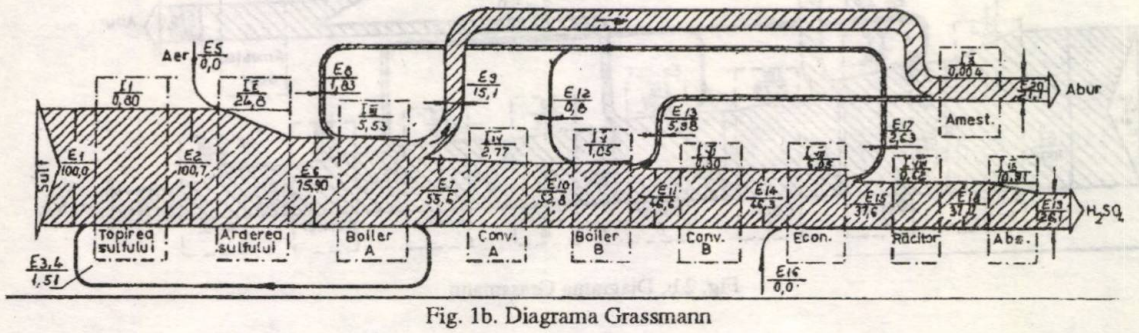


Fig. 1b. Diagrama Grassmann

Tabelul 1

BILANȚUL DE MATERIALE

Componenții	Procedeul	1		2		3		4	
		kmol	%	kmol	%	kmol	%	kmol	%
SO_2	sulf	1	8.30	0.4	3.40	0.03	0.26	0.03	0.28
	pirită	2	7.20	0.8	2.94	0.06	0.22	0.06	0.26
SO_3	sulf	-	-	0.6	5.09	0.97	8.36	-	-
	pirită	-	-	1.2	4.41	1.94	7.22	-	-
O_2	sulf	1.5	12.40	1.2	10.19	1.015	8.75	1.015	9.56
	pirită	3.25	11.70	2.65	9.73	2.28	8.49	2.28	9.15
N_2	sulf	9.59	79.30	9.59	81.32	9.59	82.63	9.59	90.16
	pirită	22.57	81.10	22.57	82.92	22.57	84.07	22.57	90.61
Total	sulf	12.09	100	11.79	100	11.60	100	10.63	100
	pirită	27.82	100	27.22	100	26.85	100	24.91	100

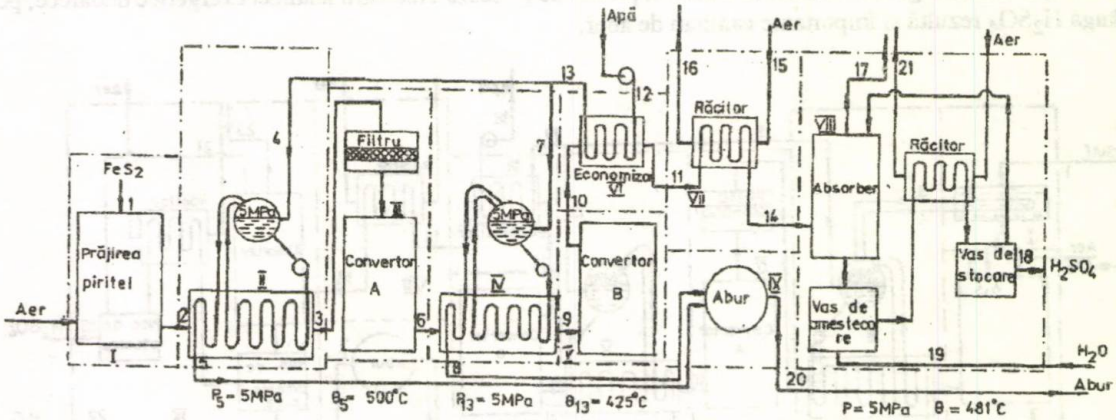


Fig. 2 a. Schema instalației de H_2SO_4 din pirită

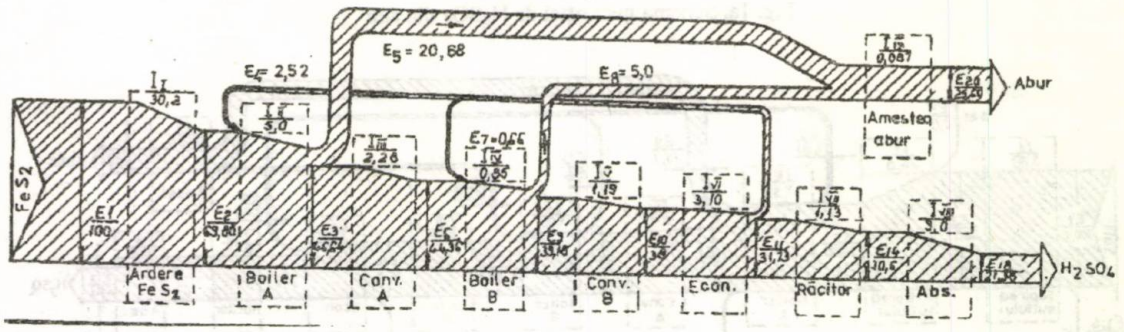


Fig. 2 b. Diagrama Grassmann

Întrucât majoritatea tehnologiilor de fabricare a acidului sulfuric folosesc ca materii prime sulful şi piritele, s-a efectuat analiza exergetică comparativă a două tehnologii, care folosesc aceste materii prime.

Schemele tehnologice ale celor două procedee de fabricare a acidului sulfuric sunt redate în figurile 1a şi 2a. După cum se observă, tehnologiile diferă doar la faza de ardere a materiilor prime, restul fazelor fiind identice. În ceea ce priveşte parametrii tehnologici ai celor două procedee, la fazele de bază parametrii s-au considerat identici, iar la celelalte faze s-a încercat, pe cât posibil, ca parametrii să fie cât mai apropiaţi. Deci obiectivul lucrării nu este optimizarea parametrilor tehnologici, ci compararea fazelor în vederea ierarhizării rezervelor de perfecţionare pe linie energetică. Abia după efectuarea analizei exergetice, pe baza rezultatelor obţinute se va trece la optimizarea parametrilor tehnologici.

La realizarea analizei exergetice a celor două tehnologii, s-a plecat de la un kmol de sulf şi de la un kmol de FeS_2. Din bilanţurile exergetice ale celor două procedee s-au determinat exergiile şi ireversibilităţile după fiecare fază în *kj*, care s-au raportat apoi la exergia iniţială şi s-au obţinut valorile relative (în procente) ale acestora, cu ajutorul cărora s-au întocmit diagramele Grassmann (fig.1b şi 2b).

Prin arderea unui kmol de sulf, şi respectiv de pirită, rezultă gazele sulfuroase a căror compoziţie este redată în tabelul 1 (coloana 1), care în continuare sunt supuse oxidării primare (coloana 2), oxidării secundare (coloana 3) şi apoi procesului de absorbţie a SO_3, iar gazele reziduale (coloana 4) se evacuează în atmosferă.

Arderea materiilor prime

a) La procedeul din sulf, înaintea arderii materiei prime are loc procesul de topire a sulfului folosind o parte din căldura aburului produs. Considerând că pierderile de căldură la topirea sulfului sunt de 10% din energia aburului, bilanţul termic poate fi exprimat astfel:

$$\tilde{C}_{p,sol}(T_t - T_1) + \tilde{h}_s + \tilde{C}_{p,liq}(T_2 - T_t) = 0,9\ m_3 h_{ab} \qquad (9)$$

Punctul de topire a sulfului este T_t=392 K, iar valorile medii ale capacităţilor calorice molare pentru fazele lichidă şi solidă ale sulfului $\tilde{C}_p$ se găsesc în lucrarea [8]. De asemenea, entalpia molară de topire a sulfului, h_s, şi entalpia de evaporare a aburului, h_{ab}, se găsesc în lucrarea [11].

Din relaţia (8) se determină cantitatea de abur necesară pentru topirea unui kmol de sulf de la temperatura t_1=25°C până la temperatura t_2=180°C, şi se obţin 12,39 kg abur.

Bilanţul exergetic la topirea sulfului, folosind notaţiile din figura 1a, este dat de relaţia:

$$(E_2 - E_1) = (E_3 - E_4) + I_1 \qquad (10)$$

Relaţia(10) poate fi scrisă sub forma:

$$I_1 = E^Q_{3,4} - (E_2 - E_1) \qquad (11)$$

Exergia aburului $E_{3,4}{}^Q$ este dată de relaţia:

$$E^Q_{3,4} = Q_{3,4}(T_{SAT} - T_0)/T_{SAT} \qquad (12)$$

În toate cazurile temperatura mediului ambiant s-a considerat T_0=298K, iar temperatura aburului saturat s-a considerat T_{SAT}=537 K.

Căldura furnizata de abur $Q_{3,4}$ este dată la rândul ei de relaţia:

$$Q_{3,4} = m_3 h_{ab} \qquad (13)$$

Exergia sulfului topit, cu cele două componente, chimică şi fizică, este redată prin relaţia generală [9]:

$$E = \tilde{\varepsilon}^0 + (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) \qquad (14)$$

În relaţia (14), exergia chimică standard a sulfului este ε^o=598850 kJ/kmol [8], care este de fapt exergia care intră în instalaţie E_1. Valorile în kJ ale exergiei sulfului topit E_2 şi valoarea ireversibilităţii procesului de topire I_1 sunt redate în tabelul 2.

Pentru întocmirea diagramei Grassmann, valorile lui E_2 şi I_1 se raportează la exergia iniţială E_1 şi se exprimă în procente (fig. 1b).

După operația de topire a sulfului, urmează arderea lui într-un exces de aer de 150%, conform reacției chimice:

$$S(l) + O_2(g) = SO_2(g) \qquad (15)$$

În urma arderii sulfului rezultă un amestec gazos a cărui compoziție este redată în tabelul 1. Considerând că procesul de ardere a sulfului are loc în regim adiabat, temperatura gazelor rezultate se determină din bilanțul termic, care se reduce conform notațiilor din figura 1a la :

$$H_2 = H_6 \qquad (16)$$

Tabelul 2

REZULTATELE ANALIZEI EXERGETICE A CELOR DOUĂ TEHNOLOGII DE FABRICARE A H_2SO_4

Exergiile calculate, kJ		Ireversibilitățile calculate, kJ	
Sulf	Pirita	Sulf	Pirită
E_1=598850	E_1=1447410	I_1=4782	I_I=437109.5
E_2=603108	E_2=1010300.5	I_{II}=148606	I_{II}=72269.7
E_6=454502	E_3=675136.8	I_{III}=33100	I_{III}=33013.3
E_7=332939	E_6=642123.5	I_{IV}=16582	I_{IV}=12244.6
E_{10}=316357	E_9=567102.8	I_V=6260	I_V=17337.5
E_{14}=277168	E_{10}=549765.3	I_{VI}=1824	I_{VI}=44432.2
E_{15}=225206	E_{11}=459262	I_{VII}=36221	I_{VII}=16368.8
E_{18}=221502	E_{14}=442906.4	I_{VIII}=3704	I_{VIII}=130547
E_{19}=156170	E_{18}=312359.4	I_{IX}=65332	I_{IX}=273.4
E_{20}=126203	E_{20}=371476.8	I_X=21	

Entalpia sulfului topit este formată, așa cum s-a arătat, dintr-o componentă chimică și o componentă fizică. Din lucrarea [8], entalpia sulfului este : $\tilde{h}^o_d$=724580 kJ/kmol, iar componenta fizică a entalpiei se determină ținând seama de faptul că $H_0 = H_1$.

Folosind aceste relații, bilanțul termic (16), va avea forma:

$$(\tilde{h}^0_d)_s + (H_2 - H_1) = \sum_k n_k \tilde{h}^0_{d,k} + (T - T_0) \sum_k n_k \tilde{C}^h_{p,k} \qquad (17)$$

Din bilanțul termic (17), s-a determinat, prin metoda iteraților, temperatura amestecului gazos rezultat la arderea sulfului și s-a obținutr t_6=794°C.

Bilanțul exergetic al procesului de ardere a sulfului este dat de relația:

$$E_2 = E_6 + I_{II} \qquad (18)$$

Întrucât tehnologiile de fabricare a H_2SO_4 au loc la joasă presiune, amestecul de gaze rezultat poate fi considerat ca un amestec de gaze ideale, a cărui exergie se poate calcula cu ajutorul relației (5), iar din relația (18), s-a determinat ireversibilitatea procesului I_{II}. Rezultatele sunt redate în tabelul 2 și diagrama Grassmann (fig. 1b).

b) Procesul de ardere a piritei într-un exces de aer de 118%, are loc după următoarea reacție chimică exotermă:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad (19)$$

Întrucât la arderea piritei rezultă și cenușa care se separă, aceasta nu a mai fost inclusă în bilanțul de materiale (tabelul 1).

Considerând, că și procesul de ardere a piritei are loc în regim adiabat, ecuația bilanțului termic, conform notațiilor din figura 2a, se reduce la :

$$H_1 = H_2 \quad (20)$$

Folosind același raționament ca la procedeul din sulf, din bilanțul termic (20), s-a determinat temperatura gazelor rezultate la arderea piritei: t_1=875°C. Temperatura mai ridicată a gazelor la procedeul din pirită se explică prin faptul ca alături de sulf se oxidează și fierul.

Bilanțul exergetic al procesului de ardere a piritei, ținând seama de notațiile din figura 2a, este dat de relația:

$$E_1 = E_2 + I_1 \quad (21)$$

Exergia E_1 este chiar exergia chimică standard a piritei [8] și are valoarea $\tilde{\varepsilon}^o$=1447410 kJ/kmol, iar exergia E_2 este exergia gazelor sulfuroase rezultate în urma procesului de ardere a piritei, care determină și ireversabilitatea procesului I_1. Rezultatele sunt redate în tabelul 2 și diagrama Grassmann (fig. 2b).

De asemenea, în tabelul 3 sunt redate valorile relative ale exergiilor și ireversibilităților pentru cele două procedee de fabricare a acidului sulfuric. Se observă că, din punct de vedere exergetic, este mai eficientă utilizarea sulfului decât a piritei pentru fabricarea acidului sulfuric și, în consecință, ireversibilitatea procesului de ardere a piritei este mai mare.

Tabelul 3

ANALIZA EXERGETICĂ COMPARATIVĂ A CELOR DOUĂ PROCEDEE DE FABRICARE A ACIDULUI SULFURIC

Fazele procesului tehnologic	Exergia gazelor sulfuroase și H_2SO_4,%		Exergia apei și aburului, %		Ireversibilitățile, %	
	sulf	pirită	sulf	pirită	sulf	pirită
1. Arderea materiei prime	75.90	69.80	-	-	24.82	30.20
2. Boilerul A	55.60	46.64	15.10	20.68	5.53	5.00
3. Convertorul A	52.80	44.36	-	-	2.77	2.28
4. Boilerul B	46.60	39.18	5.98	5.00	1.05	0.85
5. Convertorul B	46.30	38.00	-	-	0.30	1.19
6. Economizorul	37.60	31.73	-	-	6.05	3.10
7. Răcitorul de gaz	37.00	30.60	2.63	3.18	0.62	1.13
8. Absorbția SO_3	26.10	21.58	-	-	10.91	9.02
9. Amestecare abur	-	-	21.10	25.66	0.004	0.087

Recuperarea căldurii gazelor sulfuroase

Recuperarea căldurii gazelor sulfuroase se realizează cu ajutorul boilerelor recuperatoare A, unde se obține abur de 5 Mpa cu temperatura de 500°C. La ambele procedee gazele se răcesc până la temperatura de 325°C.

a) Pentru procedeul din sulf, cantitatea de abur obținută din fiecare kmol de sulf, se determină din bilanțul termic:

$$m_8 (h_9 - h_8) + Q_{3,4} = H_6 - H_7 \quad (22)$$

Din fiecare kmol de sulf se obțin 66,55 kg abur cu parametrii de mai sus.

Bilanțul exergetic al acestui proces fizic este dat de relația:

$$(E_6 - E_7) = (E_9 - E_8) + E^{Q}_{3,4} + I_{III} \quad (23)$$

Exergia apei și a aburului se calculează cu relația:

$$E = m[h - h_0 + T_0(S - S_0)] = m[h - T_0 S - \beta^0] \quad (24)$$

unde: $\beta^0 = h_0 - T_0 S_0 = -4{,}7$ kJ/kg.

Exergia gazelor sulfuroase, care părăsesc boilerul E7 și ireversibilitatea I_{III}, sunt redate în tabelul 2 și în diagrama din figura 1 b.

b) La procedeul din pirită, bilanțul termic al boilerului A este dat de relația:

$$m_4(h_5 - h_4) = H_2 - H_3 \quad (25)$$

La fiecare kmol de FeS_2 se obțin 220,16 kg abur la aceiași parametri, care este o cantitate mult mai mare decât la procedeul din sulf.

Bilanțul exergetic al boilerului, conform notațiilor din figura 2a este dat de relația:

$$(E_2 - E_3) = (E_5 - E_4) + I_{II} \quad (26)$$

Valorile exergiei gazelor sulfuroase E_3, precum și valoarea ireversibilității procesului I_{II} sunt redate în tabelul 2. Valorile relative ale exergiei aburului (tabelul 3), arată că exergia aburului la procedeul din pirită este mai mare, deoarece exergia gazelor sulfuroase este mai mare (intră în boiler cu o temperatură mai ridicată cu circa 80°C).

Oxidarea primară a SO_2 în convertorul A

Oxidarea primară a SO_2 în convertorul A, are loc conform reacției chimice exoterme:

$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3 \quad (27)$$

La această fază doar 60% din SO_2 se oxidează la SO_3, iar procesul se consideră că are loc în regim adiabat.

Utilizând același raționament ca la faza de ardere a materiilor prime, din bilanțul temic al convertorului s-a determinat temperatura de ieșire a gazelor sulfuroase și s-a obținut t_{10}=471°C, pentru procedeul din sulf, și t_6=452°C pentru procedeul din pirită. Diferența de temperatură între cele două procedee se explică prin conținutul mai scăzut în SO_2 la procedeul din pirită. Pe de altă parte, ținând seama de faptul că exergia totală este suma dintre exergia chimică și exergia fizică, diferența de temperatură care apare arată că ponderea cea mai mare în totalul exergiei îl deține componenta chimică.

De asemenea, în cazul ambelor procedee, s-au întocmit bilanțurile exergetice și s-au determinat exergiile gazelor sulfuroase și ireversibilitățile procesului de oxidare primară a SO_2. Rezultatele sunt redate în tabelul 2 și în diagramele Grassmann (fig. 1 b și 2 b).

Recuperarea căldurii

Recuperarea căldurii gazelor sulfuroase după oxidarea primară a SO_2 se realizează în boilerul recuperator B. Aici se obține abur tot de 5MPa, dar la temperatură mai scăzută, 425°C. Gazele sulfuroase se răcesc până la temperatura de 300°C.

a) La procedeul din sulf, bilanțul termic și bilanțul exergetic conform notațiilor din figura 1 a, vor fi date de relațiile:

$$m_{13}(h_{13} - h_{12}) = H_{10} - H_{11} \quad (28)$$

$$(E_{10} - E_{11}) = (E_{13} - E_{12}) + I_V \quad (29)$$

Astfel, la boilerul B se mai obține o cantitate de 28,59 kg abur cu parametrii de mai sus pentru fiecare kmol de sulf. De asemenea, valorile corespunzătoare exergiilor și ireversibilității procesului sunt redate în tabelul 2.

b) Pentru procedeul din pirită, bilianțurile temic și exergetic sunt date de relațiile:

$$m_7(h_8 - h_4) = H_6 - H_9 \quad (30)$$

$$(E_6 - E_9) = (E_8 - E_7) + I_{IV} \quad (31)$$

Pentru fiecare kmol de pirită, se mai obțin încă 58,3 kg abur, iar valorile exergiei gazelor sulfuroase și ireversibilitățile procesului sunt, de asemenea, redate în tabelul 2.

Oxidarea finală a SO_2

Oxidarea finală a SO_2 se realizează în convertoarele B, unde 97% din SO_2 inițial se transformă în SO_3. Folosind același raționament ca la transformările chimice anterioare, s-a determinat temperatura de ieșire a gazelor sulfuroase, t_{14}=419°C la procedeul din sulf, iar la procedeul din pirită s-a obținut t_{10}=380°C.

După cum se observă, diferența de temperatură dintre cele două procedee se mărește, cauza fiind tot conținutul diferit de SO_2 din gaze.

Economizorul

Economizorul realizează preîncălzirea apei de alimentare a ambelor boilere până la temperatura de 200°C.

La procedeul din sulf, cantitatea de apă care trece prin boilere este egală cu suma celor două cantități de abur obținute anterior, adică 95,14 kg apă, pentru fiecare kmol de sulf.

Din bilanțul termic al economizorului, rezultă că gazele sulfuroase se răcesc până la temperatura de 115°C.

În cazul procedeului din pirită, cantitatea de apă, care trece prin economizor, este de 278,36 kg apă pentru fiecare kmol de pirită, iar gazele se răcesc până la temperatura de 148°C.

Se observă că gazele sulfuroase la ieșirea din economizor au o temperatură mai ridicată la procedeul din pirită. Ar fi fost mai eficient din punct de vedere energetic ca temperatura acestora să fie cel puțin de 115°C. În această situație apa de alimentare s-ar fi preîncălzit la o temperatură mai mare de 200°C și nu s-ar fi respectat condiția ca parametrii tehnologici la fazele principale să fie identici sau apropiați la ambele procedee. S-a considerat că această căldură reziduală nu are o pondere substanțială în balanța exergetică a instalației (dovadă că, în final, a rezultat că eficiența exergetică este aceeași pentru ambele procedee).

În tabelul 3 se observă că ireversibilitatea economizorului la procedeul din sulf este dublă față de procedeul din pirită, ceea ce se explică prin diferența mare de temperatură între fluxul gazos și apa de alimentare, în special la procedeul din sulf.

Răcirea gazelor sulfuroase

Răcirea gazelor sulfuroase se realizează într-un schimbător de căldură cu aer atmosferic până la temperatura de 50°C. La această fază procesul este pur fizic, iar căldura aerului nu se utilizează. În aceste condiții, exergia gazelor sulfuroase scade la ambele procedee așa cum se poate vedea în tabelul 2. Această căldură de potențial scăzut ar putea fi valorificată fie prin folosirea pompelor de căldură, fie prin utilizarea aerului cald la arderea materiilor prime.

Sistemul de absorbție a SO_3

Procesul principal este redat de următoarea reacție chimică exotermă:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \quad (32)$$

Compoziția chimică a gazelor înainte și după absorbție este redată de tabelul 1 (coloanele 3 și 4), iar exergia chimică standard a acidului sulfuric este $\tilde{\varepsilon}^0$=161010 kJ/kmol [8].

Pentru simplificarea calculelor, s-a considerat că H_2SO_4 obținut este de 100%, iar exergia gazelor reziduale, precum și exergia aerului folosit la răcirea H_2SO_4 se elimină în atmosferă.

De asemenea, s-a considerat că numărul de kmoli de H_2SO_4 obținut este egal cu numărul de kmoli de SO_3, iar fluxul de apă necesar la absorbție, se consideră la temperatura mediului ambiant (deci exergia este zero).

Ținând seama de condițiile de mai sus, precum și de notațiile din cele două scheme tehnologice, bilanțurile exergetice pentru cele două procedee sunt date de relațiile:

$$E_{18} = E_{19} + I_{IX} \quad (33)$$

$$E_{14} = E_{18} + I_{VIII} \quad (34)$$

După cum se poate observa în diagramele Grassmann şi în tabelul 3, exergia acidului sulfuric obţinut prin procedeul cu sulf este mai mare decât la procedeul din pirită. Deci, procedeul de obţinere a acidului sulfuric din sulf este mai eficient decât procedeul din pirită.

Valorile mari ale ireversibilităţilor la această fază se datorează pe de o parte pierderile de căldură la sistemul de absorbţie, iar pe de altă parte datorită pierderilor de exergie chimică, prin evacuarea în atmosferă a gazelor reziduale.

Amestecarea aburului

Amestecarea aburului de 5 MPa obţinut în cele două boilere recuperatoare la temperaturi diferite, se realizează înainte de ieşirea din instalaţie.

Din bilanţul termic se determină entalpia amestecului gazos care corespunde unei anumite temperaturi. Astfel, la procedeul din sulf, aburul rezultat are temperatura de 477°C, iar la procedeul din pirită temperatura aburului este de 481°C.

În diagramele Grassmann şi în tabelul 3 se vede că exergia aburului rezultat la procedeul din pirită este mai mare decât la procedeul din sulf. Deci situaţia este inversă decât în cazul acidului sulfuric.

Eficienţa exergetică, definită ca un raport între exergia ieşită şi exergia intrată în instalaţie, s-a determinat pentru ambele procedee:

$$\Psi_{sulf} = \frac{E_{19} + E_{20}}{E_1} = 0,472$$

$$\Psi_{FeS_2} = \frac{E_{18} + E_{20}}{E_1} = 0,472$$

După cum se observă, eficienţa exergetică are aceeaşi valoare pentru ambele procedee, dar această egalitate este absolut întâmplătoare, deoarece a trebuit să se neglijeze o serie de factori care aveau o pondere mică. Toate ipotezele care s-au făcut s-au luat în consideraţie la ambele procedee.

Concluzii

Analizând diagramele Grassmann ale celor două procedee de fabricare a H_2SO_4, rezultă că din punct de vedere energetic, cele mai mari rezerve de perfecţionare, le prezintă fazele de ardere a materiilor prime şi de absorbţie a SO_3. Prin urmare, eforturile de perfecţionare trebuie îndreptate în primul rând către aceste faze.

Astfel, la faza de ardere, o primă soluţie este preîncălzirea aerului folosit la arderea materiilor prime. De asemenea, o altă posibilitate de reducere a ireversibilităţii procesului de ardere, ar fi utilizarea aerului îmbogăţit în oxigen. Deoarece procedeele criogenice de separare a aerului sunt energointensive, atunci când procedeele de separare pe mase absorbante se vor aplica la scară industrială, ar fi avantajos să se utilizeze şi în instalaţiile de H_2SO_4 unde există căldura reziduală pentru regenerarea acestora [16].

La faza de absorbţie a SO_3 trebuie găsite soluţii tehnologice pentru reducerea pierderilor de exergie, precum şi pentru valorificarea căldurii reziduale.

Analizând prin metoda exergetică cele două tehnologii de fabricare a H_2SO_4, a rezultat că exergia H_2SO_4 obţinut prin procedeul cu sulf este mai mare decât la procedeul din pirită (26,10% faţă de 21,58%), iar exergia aburului obţinut, este mai mare la procedeul din pirită (25,66% faţă de 21,10%). Deci este mai eficient procedeul din sulf.

Eficienţa exergetică poate fi considerată ca un indicator sintetic, deoarece ţine seama de ambele produse (acid şi abur), iar în cazul de faţă are aceeaşi valoare pentru ambele procedee ($\psi = 0,472$).

După cum se observă, analiza exergetică permite diferenţierea tehnologiilor de fabricare a aceluiaşi produs. În acelaşi timp, analiza exergetică, prin intermediul indicatorului - eficienţa exergetică permite compararea tehnologiilor de fabricare a două sau mai multe produse. Problema este că, până în prezent, puţine tehnologii au fost analizate prin metoda exergetică.

Astfel, în lucrarea [18] se analizează prin metoda exergetică, tehnologiile de fabricare a amoniacului, rezultând că, pentru o instalaţie convenţională de amoniac, eficienţa exergetică este $\psi = 0,575$. Comparând eficienţa exergetică a fabricării amoniacului cu cea a acidului sulfuric, rezultă că instalaţiile de amoniac sunt mai optimizate din punct de vedere energetic decât instalaţiile de acid sulfuric.

Un alt avantaj al metodei de analiză exergetică este acela că, prin combinarea conceptelor ei cu cele

aparţinând analizei economice, a rezultat disciplina intitulată TERMOECONOMIA [19].

Revenind la cele două produse, acid sulfuric şi amoniac, din care se obţine un număr mare de compuşi cu sulf şi azot, metoda de analiză exergetică va permite studierea diverselor variante de utilizare a acestor produse de bază, urmată de alegerea acelor variante pentru care eficienţa exergetică este mai ridicată.

Având în vedere că ţara noastră este un mare exportator de produse energointensive, la stabilirea produselor pentru export, indicatorul - eficienţa exergetica ar fi foarte util pentru luarea unor decizii fundamentate ştiinţific.

Bibliografie

1. RANT,Z., Forsch. Gebiete Ingenieur Wes., **22**, nr.1, 1956, p. 36
2. GRASSMANN,P., Chem. Ing. Techn., **22**, 1950, p.77
3. PETELA,R., J.Heat, Transfer, **86**, 1969, p.187
4. NERESCU,I şi RADCENCO,V., Analiza exergetică a proceselor termice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970
5. BRODYANSKY, W.M., Exergy Method of Thermodynamic Analysis, Energiya, Moscova, 1975
6. HAYWOOD,R.W., Analysis of Engineering Cycles, Pergamon Press, Oxford, 1975
7. PINCOVSCHI, E., Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1967
8. KOTAS, T.J., The Exergy Method of Thermal Plant Analysis, Butterworth, Londra, 1985
9. SIMINICEANU,I., Mem.Sect. st. Acad. Română, **VIII**, nr.1, 1985, p.153
10. SZARGUT,J. Termodynamic and Economic Analysis in Power Genetion Industry, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Varşovia, 1983
11. KUZMAN RAZNJEVIC, Tabele şi diagrame termodinamice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1978
12. SUSSMAN,M.V., Energy (Pergamon Press Ltd.), **5**, 1980, p. 793
13. MORRIS, D.R., Energy (Pergamon Press Ltd.), **8**, 1983, p. 337
14. KENNEY, W.F., Energy Conservation in the Process Industries, Acad. Press, New York, 1984
15. BALASANIAN,I. şi CALISTRU,C., Tehnologia compuşilor cu sulf, Litografia Institutului Politehnic Iaşi, 1983
16. AXENTE, D., ABRUDEAN,M., BALDEA, A. şi BIDIAN, V., Rev. Chim (Bucureşti), **36**, nr.8, 1985, p. 731
17. BEYER, J., Energieanwendung, **23**, nr.9, 1974, p.274
18. SIMINICEANU,I., Exergetic Analysis of the Ammonia Plants, Paper **9**, UNIDO, Energy Conservation Programme-Chemestry Sectorial Seminar, Bucureşti, 1986
19. KALININA,E.I. şi BRODYANSKII, V.M., Izvestia Vuzov, Energyetica, nr. 3, 1974, p.58
20. JIANU,D. şi BICĂ,M., Rev. Chim.(Bucureşti), **42**, nr.4-5, 1991, p.213

Intrat în redacţie : 20 V 1994

Anunţ

AGENŢIA NAŢIONALĂ DE CONTROL AL EXPORTURILOR STRATEGICE ŞI AL INTERZICERII ARMELOR CHIMICE

Direcţia de Control al Interzicerii Armelor Chimice

Organizaţia pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC), cu sediul la Haga, selecţionează candidaţi pentru posturi de inspectori internaţionali, în specialităţile:

– **tehnolog producţie chimică** (54 posturi);
– **logistician producţie chimică** (specialist în planificarea resurselor materiale - 26 de posturi).

Cerinţe de bază: studii superioare de inginerie chimică sau chimie; minimum 6 ani de experienţă profesională directă în industria chimică; cunoaşterea bine a limbii engleze ca limbă de lucru (scris, citit, comunicare verbală). Pentru a doua specialitate menţionată, diploma poate fi, ca alternativă, şi în management administrativ (organizarea şi conducerea producţiei). Vârsta maximă: 50 de ani.

Detalii suplimentare, fişele complete ale funcţiilor şi formulare de înscriere se pot obţine de la:

Direcţia de Control al Interzicerii Armelor Chimice
d-l Alexandru Diculescu, tel. (01) 613 76 61

DAN RUSU
ALEXANDRU IOSOF
LUCIA CREȚOIU
IOANA IACOMI

EXSEPL - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază lichidă

II. Modele de proiectare, implementarea și testarea sistemului

C.Z.: 62:66.066

The synthesis of diffusional general systems for the separation of multicomponent mixtures in liquid phase (sequence and separation methods determination) is a combinatorial problem of large dimensions, it may be solved by using expert knowledge of the field incorporated in an Expert System named EXSEPL.

The design models used and the results obtained by using EXSEPL are described.

Una din cele mai dificile probleme ale ingineriei chimice, recunoscută astfel pe plan mondial, a cărei rezolvare este facilitată de utilizarea calculatoarelor electronice, o constituie generarea schemelor tehnologice ale proceselor, adică sinteza proceselor cu ajutorul calculatorului.

După cum s-a arătat în lucrarea [1], problemele de sinteză (proiectarea schemei optime) a sistemelor de proces sunt probleme combinatorii de dimensiuni mari, care necesită tehnici speciale, eficiente, de rezolvare.

Problema de sinteză a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente lichide reprezintă o subproblemă a problemei mai generale de sinteză a întregului sistem de proces și se poate enunța astfel [2]:
Se dau:

1) un amestec lichid N-component;
2) date de proprietăți fizice asupra amestecului;
3) specificații de produse;
4) o listă de tehnici de separare potențiale.

Se cere să se determine metodele și secvențele de separare care:

1) produc produsele dorite cu puritățile necesare;
2) au ca rezultat costuri de separare minime;
3) au ca rezultat un număr limitat de scheme fezabile ale procesului.

Conform relației Thompson-King [3], numărul de secvențe de separare posibile, S, este dat de:

$$S = \frac{[2(N-1)]!}{N!\,(N-1)!} \cdot M^{N-1} \qquad (1)$$

unde:

N reprezintă numărul de componenți de separat;
M - numărul de metode de separare diferite.

De exemplu, pentru un amestec de alimentare de șase componenți, utilizând 10 metode de separare potențiale, sunt posibile 4 200 000 secvențe de separare în componenți individuali.

Au fost luate în considerare 10 metode de separare potențiale și anume: distilarea (rectificarea) simplă, distilarea azeotropă/extractivă, extracția lichid-lichid, striparea, adsorbția, separarea prin membrane permeabile, cristalizarea, adsorbția pe site moleculare și distilarea simplă în 2 coloane (schemă de separare pentru azeotropi a căror compoziție este sensibilă la presiune).

Dr. ing. DAN RUSU, ing. ALEXANDRU IOSOF, Software ITC S.A., București.
Ing. LUCIA CREȚOIU, ing. IOANA IACOMI, Petrodesign S.A., București

Se iau în considerare următoarele:

a) coloanele de rectificare considerate sunt coloane de rectificare convenționale (cu o singură alimentare și două produse);

b) ordinea volatilităților relative nu se modifică;

c) agentul de separare de masă utilizat este selectiv, permițând separarea completă a componentului indicat;

d) în schema de proces rezultată nu apar și operațiile auxiliare de recuperare a agentului de separare de masă;

e) amestecurile azeotrope considerate sunt amestecuri omogene binare, cu puncte de fierbere maxime sau minime.

Principii de priectare ale Sistemului expert EXSEPL

La elaborarea EXSEPL au fost luate în considerare unele principii specifice de proiectare a sistemului, după cum urmează:

Proiectarea Sistemului expert orientat pe taskuri

Abordarea orientată pe taskuri a proiectării unui Sistem expert reprezintă o strategie de organizare a cunoașterii explicite bazată pe următoarele premize [4]:

a. O problemă complexă se poate descompune în tipuri de probleme generice (denumite taskuri); o problemă de dimensiuni mari poate fi compusă din mai multe taskuri interconectate.

b. Cunoașterea domeniului se codifică în blocuri de cunoaștere, fiecare bloc rezolvând un singur task.

c. Taskurile pot fi asamblate într-o ierarhie structurată care rezolvă problema complexă generală.

Taskurile la nivelele mai înalte ale ierarhiei sunt mai abstracte, iar cele de pe nivelele inferioare sunt mai concrete; această comportare a sistemului reflectă comportarea unui expert uman, care se concentrează la început asupra aspectelor majore ale problemei și amână rezolvarea detaliilor de pe nivelul inferior al ierarhiei pentru un stadiu ulterior.

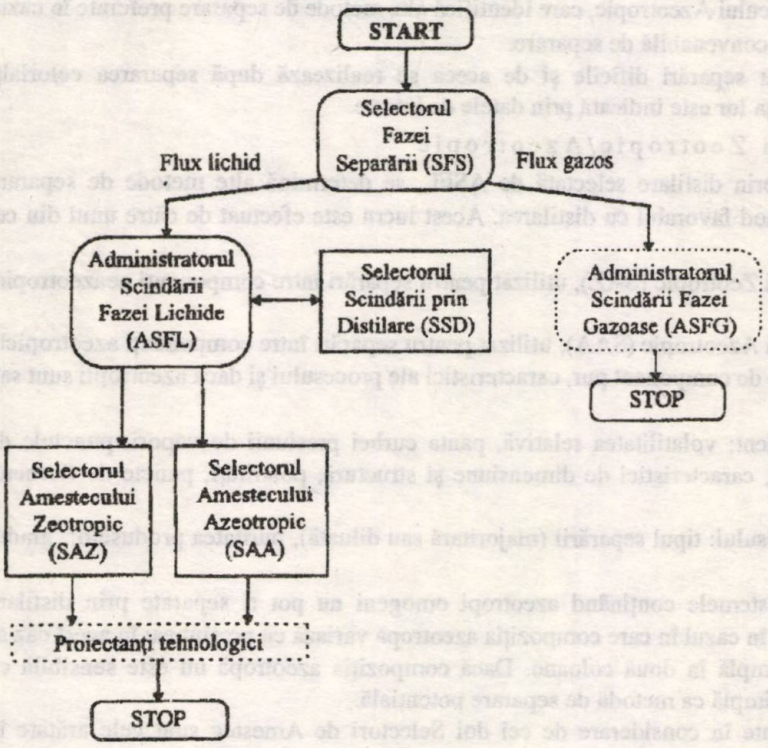


Fig. 1. Ierarhia sintezei separărilor

Ierarhia sintezei separărilor

Descompunerea problemei complexe de sinteză a sistemelor de separare în fază lichidă și structurarea cunoașterii domeniului sunt reflectate în Ierarhia sintezei separărilor, prezentată în [2]. În figura 1 se arată această ierarhie, care stă la baza structurării cunoașterii Sistemului expert EXSEPL. Fiecare bloc reprezintă un task bine definit, care funcționează în esență independent. Întrucât EXSEPL lucrează asupra fluxurilor lichide (determină variante optime de sisteme de separare lichide), ramura care lucrează asupra fluxurilor gazoase nu este parcursă, urmând a fi prezentată ulterior.

Ierarhia prezentată în figura 1 constă din trei tipuri de taskuri:

a) administratorul - indică secvența separărilor;

b) selectorul - alege metoda de separare;

c) proiectantul - proiectează echipamentul de separare (figurat punctat în figura 1, nu face obiectul lucrării).

În ierarhia prezentată, distilarea reprezintă metoda de separare de referință: ea este întotdeauna prima metodă de separare care este luată în considerare. În plus, când alte metode de separare dau rezultate comparabile cu distilarea, eficiența și fiabilitatea ei o fac preferată; aceasta se reflectă în ierarhie prin compararea continuă a altor metode de separare cu distilarea.

Se descriu în continuare taskurile din Ierarhia sintezei separărilor amestecurilor lichide.

Selectorul Fazei Separării

La nivelul cel mai înalt al ierarhiei se află Selectorul Fazei Separării (SFS). Acesta utilizează date de echilibru și puncte normale de fierbere pentru a determina dacă este necesar un sistem de separare lichid sau gazos, urmărindu-se două scopuri:

a) împărțirea fluxului de intrare în subfluxuri de componenți gazoși și lichizi, reducându-se astfel dimensiunea problemei de determinare a secvenței; aceasta duce la o reducere considerabilă a efortului de calcul;

b) reducerea dimensiunii problemei de alegere a metodei de separare, aceasta prin separarea metodelor specifice lichidelor de cele specifice gazelor.

În cazul componenților de tranziție gaz-lichid, amestecul este împărțit în fluxuri gazoase și lichide printr-o vaporizare la echilibru (flash) realizată în condiții de temperatură și presiune corespunzătoare, astfel ca scindarea dintre componenții cheie să fie cât mai bună.

Administratorul Scindării Fazei Lichide

Acest task efectuează o determinare preliminară a secvenței separărilor, utilizând procesul de distilare.

Metoda de determinare a secvenței separărilor utilizată de Administratorul Scindării Fazei Lichide (ASFL) constă din utilizarea preliminară a distilării: se realizează scindările în ordinea dată de regulile euristice pentru distilare, existente în Baza de cunoștințe, reguli care țin seama și de posibila existență a azeotropilor.

Fiecare scindare potențială, astfel determinată, este evaluată de către taskul Selectorul Amestecului Zeotropic sau Selectorul Amestecului Azeotropic, care identifică alte metode de separare preferate în cazul în care distilarea nu este metoda convenabilă de separare.

Separările azeotrope sunt separări dificile și de aceea se realizează după separarea celorlalți componenți din amestec. Prezența lor este indicată prin datele de intrare.

Selectorii Amestecului Zeotropic/Azeotropic

Pentru fiecare scindare prin distilare selectată de ASFL, se determină alte metode de separare potențiale care pot concura în mod favorabil cu distilarea. Acest lucru este efectuat de către unul din cei doi Selectori de Amestec:

1. Selectorul Amestecului Zeotropic (SAZ), utilizat pentru separări între componenți neazeotropici (zeotropici);

2. Selectorul Amestecului Azeotropic (SAA), utilizat pentru separări între componenți azeotropici.

Se folosesc date calitative de component pur, caracteristici ale procesului și dacă azeotropii sunt sau nu prezenți:

a. Proprietăți de component: volatilitatea relativă, panta curbei presiunii de vapori, punctele de congelare, similaritatea chimică, caracteristici de dimensiune și structură, polarități, puncte de fierbere, sensibilitatea la temperatură.

b. Caracteristici ale procesului: tipul separării (majoritară sau diluată), puritatea produselor, gradul de recuperare dorit.

c. Separări azeotrope: sistemele conținând azeotropi omogeni nu pot fi separate prin distilare (rectificare) convențională decât în cazul în care compoziția azeotropă variază cu presiunea: în acest caz se folosește schema de distilare simplă în două coloane. Dacă compoziția azeotropă nu este sensibilă cu presiunea, se elimină distilarea simplă ca metodă de separare potențială.

Metodele de separare luate în considerare de cei doi Selectori de Amestec sunt cele arătate în capitolul introductiv.

Domeniul de cunoaștere al Sistemului expert EXSEPL

Baza de cunoștințe

Baza de cunoștințe a Sistemului expert EXSEPL se compune din reguli, definiri, fapte și date.

A. Regulile euristice reprezintă o formă comprimată a experienței în domeniu, dobândită de către

expertul uman pe parcursul unei practici îndelungate, reguli care în cele mai multe cazuri s-au dovedit corecte şi avantajos de aplicat, fără a avea însă caracterul de lege.

Regulile euristice utilizate au fost selecţionate din literatura de specialitate [2] sau rezultate din discuţiile cu specialişti în procesele de separare şi au fost grupate în blocuri de reguli, fiecare bloc rezolvând un singur task; vor exista deci 4 blocuri de reguli organizate în 7 baze de reguli, corespunzătoare Selectorului Fazei Separării (SFS), Administratorului Scindării Fazei Lichide (ASFL), Selectorului Amestecului Zeotrop (SAZ) şi Selectorului Amestecului Azeotrop (SAA).

Selectarea domeniului (blocului activ de reguli) se face cu ajutorul unor metareguli.

Utilizarea unor reguli poate duce la "conflicte", în sensul că două sau mai multe reguli pot duce la acţiuni care nu sunt posibile simultan. Aceste conflicte se rezolvă prin acordarea de către utilizator a unor priorităţi în utilizarea regulilor, priorităţi care pot fi modificate, rezultând şi alte soluţii.

Unele reguli în blocul de reguli pentru distilare, conform modelului prezentat în [5], constau de fapt în câte două reguli egale fiecare, una dintre ele conţinând condiţii suplimentare, pe care cea de a doua formă nu le prezintă (Reguli puternic specificate-RPS şi respectiv Reguli globale-RG). Regulile se utilizează în ordinea:

$$RPS \longrightarrow RG$$

Prin utilizarea ambelor tipuri de reguli, utilizatorul sistemului îşi poate face o imagine asupra calităţii diferitelor secvenţe de distilare propuse; în principiu, regulile mai specificate duc la soluţii mai bune.

Regulile euristice din Baza de reguli a EXSEPL sunt formulate ca Reguli de producţie (clauza IF...THEN) şi sunt organizate pe Blocuri de reguli.

În compunerea regulilor intervin mărimi definite astfel:

a. Factori de separare (volatilităţi relative) α_i.

Se calculează cu relaţia:

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_{ref}} \tag{2}$$

unde K_i reprezintă constanta de echilibru lichid-vapori a componentului i, iar K_{ref} reprezintă constanta de echilibru a componentului de referinţă (i+1), componenţii fiind aranjaţi în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere.

b. *CES* (Coefficient of Ease of Separation), definit în [6] şi utilizat în [5]:

$$CES_i = \frac{100\,(\alpha_i - 1)\,D}{B} \quad \text{pentru} \quad \frac{D}{B} \leq 1 \tag{3}$$

şi

$$CES_i = \frac{100\,(\alpha_i - 1)\,B}{D} \quad \text{pentru} \quad \frac{B}{D} \leq 1 \tag{4}$$

unde D reprezintă debitul de produs de vârf, iar B reprezintă debitul de produs de bază.

c. *FBIL* (factor de bilanţare), definit astfel:

$$FBIL = \left(1 + \left|\frac{D-B}{D+B}\right|\right) \tag{5}$$

d. *NMIN* (număr minim de talere teoretice), definit prin relaţia lui Fenske sub forma:

$$NMIN = \frac{\log\left(\dfrac{sp_{LK}}{1-sp_{LK}} \cdot \dfrac{sp_{HK}}{1-sp_{HK}}\right)}{\log\ \alpha_{LK-HK}} \tag{6}$$

unde sp reprezintă fracţii de recuperare şi indicii inferiori LK şi HK reprezintă componentul cheie uşor, respectiv greu.

e. *FREC* (fracția de recuperare în eutectic a componentului i), definită astfel [2]:

$$FREC_i = \frac{x_{fc} - x_{ec}}{x_{fc}(1 - x_{ec})} \quad (7)$$

unde: x_{fc} reprezintă fracția molară din alimentare a componentului care cristalizează;

x_{ec} - fracția molară eutectică a componentului care cristalizează.

Componentul pentru care $x_{fc} > x_{ec}$ cristalizează întâi.

B. Definiri

În Baza de reguli apar unele definiri general-valabile, ca de exemplu:

- 3 domenii ale fazei componenților [2];
  - *PFN* (punctul de fierbere normal) < - 20°C; componentul este gazos;
  - -20°C ≤ PFN < 50°C: componentul este de tranziție gaz-lichid;
  - *PFN* ≥ 50°C: componentul este lichid.
- 3 domenii pentru factorii de separare:
  - $\alpha > 1,5$: distilarea (rectificarea) este procesul cel mai economic;
  - $\alpha \leq 1,05$: distilarea nu este fezabilă;
  - $1,05 < \alpha \leq 1,5$: alte metode de separare pot concura cu distilarea.
- Factori de separare de 1,06 - 1,7 înseamnă amestecuri care fierb pe un domeniu îngust.
- Factori de separare > 3 sunt factori de separare mari.
- Un factor de separare = 1 îl au amestecurile la punctul azeotrop.
- Factori *CES* > 80 sunt factori *CES* mari.
- Factori de bilanțare *FBIL* ≤ 1,2 înseamnă coloane bilanțate.
- O separare este considerată:
  - diluată *D* sau $B \leq 0,05*F$;
  - majoritară: *D* sau $B > 0,05*F$;

unde *D*, *B* și *F* reprezintă debitele de distilat, de produs de bază, respectiv de alimentare.

C. Fapte și date

Această categorie de mărimi apare în Baza de reguli, fiind date specifice componenților amestecurilor de lucru sau ale procesului de separare. De exemplu:

- Puncte, respectiv domenii de fierbere ale componenților puri, azeotropilor, fracțiilor în produse;
- Constante de echilibru lichid-vapori ale componenților;
- Date de alimentare în sistem: componenți, debite, fracții molare, temperaturi și presiuni de lucru;
- Cerințe de puritate și specificații ale fluxurilor de produse;
- Proprietăți ale componenților: instabilitate termică, proprietăți corosive, proprietăți toxice, reacții chimice, puncte de congelare, dipolmomente, pante ale curbelor presiunii de vapori, diametre de molecule, puncte eutectice, date azeotropice.

Cunoașterea procedurală

Această formă de reprezentare a cunoașterii domeniului problemei cuprinde diverse metode de calcul numeric, după cum urmează:

a) Calculul Flash-ului

În vederea împărțirii amestecului componenților de tranziție gaz-lichid (în Selectorul Fazei Separării - SFS) în fluxuri lichide și gazoase, se realizează un flash de echilibru. Componenții în fază lichidă rezultați se adaugă la componenții existenți în fază lichidă, fiind preluați de Administratorul Scindării Fazei Lichide; similar, componenții în fază gazoasă sunt preluați de Administratorul Scindării Fazei Gazoase.

Metoda de calcul al flash-ului adoptată este metoda Smith-Wilson indicată în [7], care prezintă o convergență mai rapidă decât cea obținută prin metoda clasică. Această metodă alege un component de referință și se specifică scindarea acestui component în cele două faze, în locul temperaturii de flash, care devine variabilă de iterație. Algerea componentului de referință se face în SFS, ca fiind componentul cu volatilitatea relativă cea mai mare dintre componenții de tranziție gaz-lichid [2].

b) Calculul constantelor de echilibru lichid-vapori

Intervin în calculul volatilităților relative ale componenților, în calculul flash-ului și în calculul punctelor de fierbere/rouă ale amestecurilor multicomponente. Pentru presiuni moderate se utilizează o relație de forma:

$$K_i(T, P) = 10^{(A_i/T2+B_i/T+C_i)} \times P_{ref}/P \quad (8)$$

unde:

P_{ref} reprezintă o presiune de referință la care au fost calculați coeficienții A_i, B_i, C_i, ata;

P - presiunea de lucru, ata;

T - temperatura la care se calculează constanta de echilibru, grd K.

Se utilizează și altă relație pentru calculul constantei de echilibru, de forma:

$$K_i(t, P) = 10^{(Ai-Bi/(Ci+t)} \times P_{ref}/P \quad (9)$$

unde t reprezintă temperatura (în grade C), iar coeficienții A_i, B_i și C_i, proprii componenților, sunt diferiți de cei din relația (8).

c) Calculul punctelor de fierbere și de rouă

Cele două ecuații stoichiometrice care trebuie satisfăcute pentru aflarea soluțiilor în cazul condiției punctului de fierbere, respectiv de rouă sunt următoarele:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = \sum_{i=1}^{n} K_i x_i = 1 \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i / K_i = 1 \quad (11)$$

Temperatura se calculează în mod iterativ, printr-un proces de extrapolare, pornind de la o compoziție și o temperatură existentă, până ce se verifică ecuația (10) pentru punctul de fierbere sau ecuația (11) pentru punctul de rouă (în limitele unei erori mici, admisibile, a sumelor compozițiilor față de unitate).

Reguli de rescriere

Un mod convenabil de vizualizare a diferitelor faze de rezolvare a problemei îl constituie reprezentarea descrierilor de stare sub formă de șiruri, transformările acestora utilizând așa-numitele Reguli de rescriere.

Ca regulă de rescriere este utilizată: "introducerea caracterului /' între codul componentului cheie ușor și cel greu între care se face scindarea, restul șirului rămânând nemodificat".

Eficiența utilizării EXSEPL

Sistemul complex de programe care alcătuiește EXSEPL a fost implementat utilizând mediul de programe Borland C++, pe un calculator personal PC-AT compatibil IBM, sub sistemul de operare MS-DOS v3.xx sau superioară.

Un mod avantajos de lucru cu EXSEPL îl constituie modul de lucru în rețea de PC-uri, existând posibilitatea utilizării simultane a programelor de către mai mulți utilizatori de la stațiile de lucru din rețea și folosindu-se o bază de date de proprietăți comună și unitară.

Utilizarea Sistemului expert EXSEPL pentru proiectarea variantelor optime de realizare a separărilor în fază lichidă prezintă mai multe avantaje generale:

a. Spre deosebire de expertiza umană, expertiza artificială este permanentă, adică nu se degradează în timp dacă nu este folosită.

b. Inteligența Sistemului expert fiind conținută în programe și baze de cunoștințe, poate fi ușor transferată și multiplicată.

c. Sistemul expert având sistematizate și structurate toate cunoștințele, poate realiza o documentare mai ușoară și mai clară a expertizei efectuate.

d. Rezultatele expertizei sunt mai consistente și de aceea și reproductibile, spre deosebire de cazul expertului uman, care poate lua decizii diferite în situații identice, din cauza unor factori subiectivi (oboseală, emoții, grabă etc.).

e. Costul scăzut al expertizei artificiale atât în utilizare, cât și în multiplicare.

Sistemele expert (deci și EXSEPL) sunt utilizate drept consultant pentru a realiza o expertiză primară, validată ulterior de factori umani.

Testarea Sistemului expert EXSEPL pentru generarea automată a variantelor optime de sisteme de separare lichide

În vederea testării funcționării corecte a EXSEPL, a fost utilizat ca exemplu de control o instalație de purificare a izomerilor de xilen (4 componenți), descrisă în [2].

Izomerii de xilen și etilbenzenul reprezintă materii prime importante în industria maselor plastice.

În conformitate cu ecuația (1), pentru un amestec de alimentare de 4 componenți și 10 metode de separare diferite potențiale, numărul de secvențe posibile este 5000. Examinarea punctelor de fierbere normale arată că toți componenții sunt în stare lichidă, deci întreg amestecul de alimentare este analizat de Administratorul Scindării Fazei Lichide (ASFL).

Nu sunt prezenți azeotropi în amestecul de alimentare și nici nu există componenți de tranziție gaz-lichid. Dintre componenții speciali existenți în amestecul de alimentare se remarcă prezența unui eutectic format din *p*-xilen și *m*-xilen.

Se consideră că cei patru componenți fac parte din aceeași familie chimică (benzen alchil-substituit) și sunt de formă/dimensiune similară.

În tabelul 1 se prezintă date utilizate pentru exemplul de calcul.

Tabelul 1

EXEMPLUL DE CALCUL

A. *Amestec de alimentare*

Componenți: etilbenzen (A), *p*-xilen (B), *m*-xilen (C), *o*-xilen (D) aranjați în ordine crescătoare a punctelor de fierbere.

Debitul de alimentare: 200 kmol/h

Compoziția:

Component	Fracție molară
A	0,15
B	0,19
C	0,43
D	0,23

Temperatura alimentării: 130°C

Presiunea alimentării: 2,5 ata.

B. *Condiții de lucru în separatori*

Presiuni medii de separare componenți: 1,9 ata. pentru toți componenții.

Fracții de recuperare ale componentului cheie ușor în fluxul de vârf: 99% pentru toți componenții.

Fracții de recuperare ale componentului cheie greu în fluxul de bază: 99% pentru toți componenții.

C. *Componenți speciali*

p-Xilenul (B) și *m*-Xilenul (C) formează un eutectic, cu fracția molară eutectică: 0,15 (B) și 0,85 (C).

D. *Date de proprietăți fizice ale componenților*

Puncte normale de fierbere (PFN) și puncte normale de congelare (PTN):

Component	PFN, °C	PTN, °C
A	136,16	-94,95
B	138,15	13,25
C	139,15	-47,85
D	144,45	-25,15

Diametre moleculare (DIAM), dipolmomente (DPM) și pante ale curbelor presiunii de vapori (SLVP):

Component	DIAM, Å	DPM, D	SLVP, mm Hg/°C
A	9,00	0,4	28,0
B	8,67	0,1	26,8
C	8,33	0,3	26,5
D	7,80	0,5	23,3

Coeficienții pentru calculul constantelor de echilibru la Pref = 1 ata și utilizând ecuația (9), AK, BK și CK:

Component	AK	BK	CK
A	4,072848	1421,915	212,931
B	4,110190	1453,850	215,368
C	4,125670	1460,493	214,888
D	4,122100	1477,536	214,026

Utilizând datele din tabelul 1, EXSEPL a fost testat cu următoarele exemple de calcul:

1. Separarea amestecurilor de alimentare în componenți individuali. Se utilizează reguli puternic specificate pentru determinarea secvenței (prin distilare);

2. Pentru aceleași condiții ca la punctul 1, se păstrează aceeași secvență (obținută prin distilare) și se caută o altă soluție pentru procesele de separare, care se află în spațiul de căutare al soluțiilor posibile.;

3. Aceleași condiții ca la punctul 1, dar utilizând reguli globale pentru determinarea secvenței (prin distilare);

4. Aceleași condiții ca la punctul 3, se pătrează aceeași secvență și se caută o altă soluție pentru procesele de separare.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATE ALE EXEMPLULUI DE CALCUL

	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
Secvența optimă	ABCD AB/CD AB/C/D A/B/C/D	ABCD AB/CD AB/C/D A/B/C/D	ABCD ABC/D A/BC/D A/B/C/D	ABCD ABC/D A/BC/D A/B/C/D
Metode de separare propuse	B/C-adsorbție C/D-adsorbție A/B-cristalizare	B/C-distilare C/D-adsorbție A/B-cristalizare	C/D-adsorbție A/B-cristalizare B/C-adsorbție	C/D-distilare A/B-cristalizare B/C-adsorbție

Secvențele de separare în cazul exemplelor 1 și 2 sunt identice (obținute prin utilizarea aceloraşi prelucrări prin distilare), dar metodele de separare propuse sunt diferite; la fel pentru exemplele 3 și 4.

Secvența și metodele de separare obținute în cazul exemplului 4 coincid cu schema optimă indicată în [2]. În figurile 2 și 3 se arată soluțiile propuse de EXSEPL, în mod grafic, pentru exemplele 1 și 2.

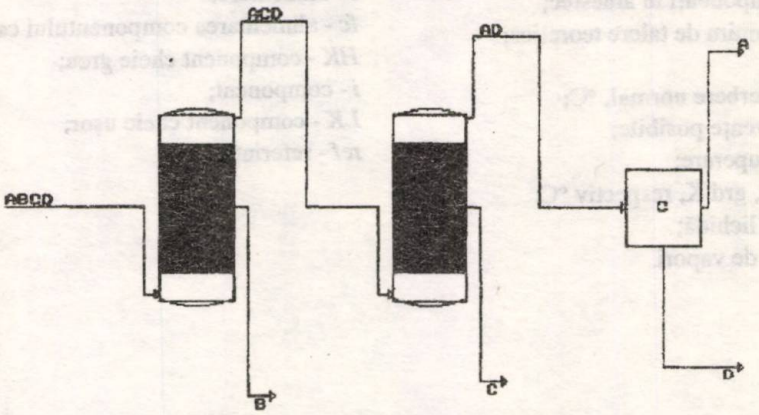


Fig. 2. Soluția grafică pentru exemplul 1

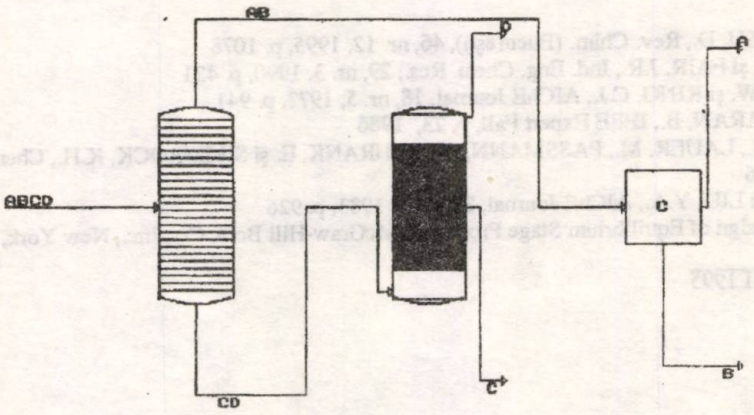


Fig. 3. Soluția grafică pentru exemplul 2

Concluzii

Sistemul expert EXSEPL reprezintă un instrument de lucru puternic, performant pentru proiectarea (sinteza) sistemelor optime de separare din fază lichidă, fiind de un real folos desfăşurării activităţii de proiectare din industria chimică.

Utilizarea unor strategii specifice, ca de exemplu un cadru puternic structurat, ierarhizat, orientat pe taskuri pentru reprezentarea cunoaşterii şi un mecanism de inferenţă pe bază de agendă, constituie elementele principale care dau performanţă sistemului EXSEPL.

Se apreciază că EXSEPL este superior altor Sisteme expert similare descrise în literatură [2], datorită unei baze de cunoştinţe extinse (în special pentru alegerea secvenţei prin distilare), cu consecinţa unei posibilităţi sporite de a obţine schemele optime ale proceselor de separare. Sistemele de proces obţinute prezintă un consum minim de energie.

EXSEPL utilizează modele calitative pentru reducerea rapidă a dimensiunii problemei de sinteză generală a proceselor de separare. EXSEPL nu dă o rezolvare completă a acestei probleme, apărând şi alte teme de cercetat şi anume: separările din fază gazoasă, alegerea agentului de separare de masă, alegerea secvenţei proceselor cu agenţi de separare de masă. În forma actuală, EXSEPL poate reduce numărul de secvenţe de separare pentru amestecurile lichide analizate cu circa 90% sau chiar cu mai mult.

Notaţii

B - debit produs de bază, kmol/h;
CES - coeficient de separare;
D - debit produs de vârf, kmol/h;
F - debit alimentare, kmol/h;
FBIL - factor de bilanţare;
FREC - fracţie de recuperare în eutectic;
K - constanta de echilibru lichid-vapori;
M - număr de metode de separare;
N - număr de componenţi în amestec;
NMIN - număr minim de talere teoretice;
P - presiune, ata;
PFN - punct de fierbere normal, °C;
S - număr de secvenţe posibile;
sp - fracţie de recuperare;
T, t - temperatura, grd K, respectiv °C;
x - fracţie molară lichidă;
y - fracţie molară de vapori.

Simboluri greceşti

α - volatilitate relativă

Indici

ec - eutectic;
f - alimentare;
fc - alimentarea componentului care cristalizează;
HK - component cheie greu;
i - component;
LK - component cheie uşor;
ref - referinţă

Bibliografie

1. IOSOF, A. şi RUSU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 12, 1995, p. 1078
2. BARNICKI, S.D. şi FAIR, J.R., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, nr. 3, 1990, p. 421
3. THOMPSON, R.W. şi KING, C.J., AIChE Journal, **18**, nr. 5, 1972, p. 941
4. CHANDRASEKARAN, B., IEEE Expert Fall, p. 23, **1986**
5. ERDMANN, H.H., LAUER, M., PASSMANN, M., SCHRANK, E. şi SIMMROCK, K.H., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 4, 1986, p. 296
6. NADGIR, V.M. şi LIU, Y.A., AIChE Journal, **29**, nr. 6, 1983, p. 926
7. SMITH, B.D., Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1963

Intrat în redacţie: 12 I 1995

MARIANA GHINERARU
MIRCEA MOLDOVEANU
CONSTANTIN PATROESCU

Determinarea unor impurităţi metalice şi dopanţi în compuşi anorganici ai zincului de puritate avansată prin ICP-AES

C.Z.: 543:546.37

This paper presents the determination by inductive coupled plasma - atomic emmision spectrometry method (ICP -AES), of some disturbing impurities (i.e. Al, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb) in the zinc or zinc-based luminophores used for getting varistors, as well as in the most frequently used doping agents (i.e. Ag, Bi, Co, Cr, Cu, Mn, Sf) in the field.

O serie întreagă de substanţe pe bază de zinc (oxid, oxizi micşti, sulfură, sulfuri mixte), dopate sau nu, sunt folosite în domenii de vârf ca microelectronica, precum şi în aplicaţiile industriei electronice; este vorba de substanţele luminiscente pe bază de zinc şi la cele folosite în obţinerea varistoarelor.

Se ştie că luminescenţa este un proces radiativ în care, în urma unei absorbţii de energie, materia generează o radiaţie luminoasă netermică, radiaţie caracteristică. De asemenea, este cunoscut faptul că luminescenţa a numeroase substanţe solide este dependentă de prezenţa în compunerea lor a unor cantităţi mici de impurităţi : unele impurităţi au o acţiune pozitivă, în sensul că ele reprezintă punctele în care are loc fenomenul de luminescenţă, iar altele au un efect negativ, ducând la anularea fenomenului, la stingere.

În majoritatea cazurilor, luminescenţa în substanţele anorganice apare în condiţiile unui cuplu substanţă-gazdă: activator; se cunosc cazuri în care sunt doi, trei sau mai mulţi activatori pe aceeaşi substanţă gazdă.

Concentraţia activatorilor variază după caz, de la 10^{-6} la 10^{-2} atomi-gram la un mol-gram de substanţă gazdă. Cei mai uzuali activatori în cazul luminoforilor pe bază de zinc sunt Ag, Cu, Mn.

În general, ionii metalelor grele şi colorate au un efect negativ sau chiar pot anula emisia luminescentă, fiind deci stingători; cei mai dăunători sunt ionii de Fe, Co, Ni, Cr, dar există şi excepţii când aceşti ioni pot fi activatori. Având în vedere faptul că limita maximă admisă de ioni stingători într-un luminofor a fost stabilită la 1% din cantitatea de activator adăugată, limita de impurităţi admisă se află sub valoarea de 10^{-4}% element jenant (sub 1 ppm).

Dintre luminoforii pe bază de zinc mai uzuali sunt amintiţi silicatul de zinc activat cu mangan (Zn_2SiO_4: Mn^{2+}), sulfura de zinc activată cu cupru (ZnS : Cu), sulfura de zinc şi cadmiu activată cu cupru ((Zn_x, Cd_{1-x})S: Cu^+), sulfura de zinc activată cu argint (ZnS : Ag^+), sulfura de zinc şi cadmiu activată cu argint ((Zn_x, Cd_{1-x})S : Ag^+).

Toţi aceşti luminofori au aplicaţii multiple şi diverse, de la tehnica iluminatului şi realizarea ecranelor TV alb-negru şi color, la aplicaţii în tehnica medicală şi a unor măsurători roentgeno-cristalografice, iar mai recent, la tehnica obţinerii filmelor subţiri utilizate pentru obţinerea display-urilor plate TV[1].

Celălalt domeniu de interes al compuşilor pe bază de zinc este cel al varistoarelor. În speţă este vorba de oxidul de zinc şi de ceramicile pe bază de oxid de zinc dopate [2]. Dopanţii uzuali în aceste cazuri sunt Bi, Co, Cr, Mn, Sb, Ni.

Calităţile acestor compuşi sunt determinate în mod hotărâtor de nivelul impurităţilor, precum şi de concentraţia dopanţilor, astfel încât caracterizarea lor din aceste puncte de vedere este absolut necesară pe întreg parcursul procesului tehnologic de obţinere.

Chim. MARIANA GHINERARU, chim. MIRCEA MOLDOVEANU, Institutul deCercetări Chimice, Bucureşti. Prof.dr. CONSTANTIN PĂTROESCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Determinarea concentrației impurităților și a dopanților în acești compuși s-a făcut prin spectrometrie de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES), o tehnică analitică relativ nouă, care permite atât determinarea dopanților, cât și a impurităților din aceeași soluție, dat fiind domeniul larg de linearitate al acestei tehnici (5-6 ordine de mărime) [3].

Partea experimentală

Aparatul folosit pentru determinări a fost un spectrometru ICP-AES PSX 18, livrat de firma Baird. Aparatul funcționează cu un generator de radiofrecvență de 40,68 MHz, cu putere maximă de 1000 W. Proba este introdusă cu o pompă peristaltică atașată unui nebulizator GMK și camera de nebulizare cu bilă de impact. Aparatul este echipat cu un monocromator Czerny-Turner, cu lungime focală de 0,75 m și rețea de difracție cu 1800 linii/mm.

S-a lucrat cu parametrii de lucru optimizați: debit de argon pentru introducerea probei 0,2 l/min, debit de argon plasma 10 l/min, debit de argon auxiliar 0,6 l/min, presiune în nebulizator 4,5 bar, putere de lucru a generatorului de radiofrecvență 600 W, poziție de observare în plasma 12 mm deasupra bobinei de inducție, poziția bilei de impact în camera nebulizatorului aleasă la aproximativ 3 mm în fața nebulizatorului. Optimizarea s-a efectuat cu soluție de ytriu 1%, în scopul vizualizării zonelor din plasmă, și apoi cu soluție de Mn (10 ppm) pentru poziționarea corectă a oglinzilor, în vederea obținerii semnalului maxim.

S-a lucrat cu metoda adaosurilor standard. Adaosurile s-au făcut din soluții monoelement Merck concentrate de 1000 ppm, la baloane de 50 ml; volumele de adaos fiind foarte mici, de ordinul zecilor de microlitri, s-au măsurat cu o micropipetă calibrată de 0 - 200 µl. Adaosurile efectuate pentru determinarea impurităților sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

ADAOSURILE STANDARD ȘI ATENUĂRILE SEMNALELOR ÎN MATRICE DE ZINC FAȚĂ DE STANDARDELE APOASE MONOELEMENT

Element	Adaos standard = Standard apos monoelement, ppm	Atenuare, %
Al	2	-
Ca	0,5	30
Cd	1	43
Co	1	35
Cu	1	34
Cr	1	31
Fe	1	32
Mg	0,5	28
Mn	1	32
Ni	1	33
Pb	2	45

Aducerea în soluție a compușilor de zinc se face în funcție de clasa de compuși studiată, astfel:

Oxid de zinc (ZnO). Se cântăresc circa 3,5 g probă care se introduce într-un pahar Berzelius de cuarț, se adaugă circa 5 ml apă distilată, după care se adaugă 17 ml HCl concentrat în porțiuni de 3-4 ml și 2 ml HNO_3 concentrat. Dacă dizolvarea nu este completă, se pune paharul acoperit cu o sticlă de ceas, pe baia de nisip până la completa dizolvare, după care se mai lasă pe baie pentru evaporarea surplusului de acid, circa o jumătate de oră. După răcire se aduce la balon cotat de 100 ml cu apă deionizată și distilată. Metoda se folosește pentru dezagregarea ZnO dopat și nedopat, în schimb nu este aplicabilă pentru ZnO dopat și calcinat la peste 600°C.

Sulfura de zinc (ZnS). Se cântăresc circa 3,5 g proba, se aduc într-un pahar de cuarț și se adaugă câțiva ml apă distilată 10 ml HCl 20%, 10 ml HNO_3 concentrat și 6 ml H_2O_2 30% Merck. Dacă dizolvarea este anevoioasă se poate încălzi pe o baie de nisip. Uneori nu tot sulful este oxidat, astfel încât rămâne sub forma unor bobițe de sulf elementar. După răcire soluția este transferată într-un balon cotat de 50 ml. Această metodă de dizolvare este aplicabilă și sulfurilor duble de zinc și de cadmiu, în schimb nu se aplică la sulfurile dopate cu argint. Pentru acestea se elimină HCl, folosindu-se o cantitate mai mare de HNO_3.

Silicatul de zinc activat cu mangan ($Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$) · 3 g (sau 6 g) probă se introduce într-un

creuzet de platină: se adaugă 6 ml HF 50% şi câteva picături de $HClO_4$ pentru a evita formarea florurii de mangan insolubile. După dizolvare şi aducere la sec pentru îndepărtarea întregului exces de HF, se reia reziduul cu HCl concentrat, se mai lasă puţin pe baie până la completa dizolvare, iar după răcire se aduce la balon cotat de 50 sau 100 ml, în funcţie de numărul de elemente de determinat.

Toţii acizii folosiţi au fost acizi p.a. Merck. Apa utilizată a fost apa deionizată şi distilată în aparatura de cuarţ.

Rezultate şi discuţii

În scopul îmbunătăţirii limitelor de detecţie s-a recurs la o procedură de optimizare a unor parametri de operare. Astfel pentru optimizarea debitelor de argon de plasmă şi auxiliar s-a recurs la testul cu oxid de ytriu prin care s-a reglat poziţia zonei de excitare. Debitul de argon auxiliar a fost ales astfel încât plasma să fie ridicată suficient deasupra torţei în vederea protejării acesteia din urmă şi a măririi timpului de viaţă. Prin poziţionarea oglinzilor din traiectul optic s-a urmărit maximizarea semnalului util: acesta s-a făcut prin introducerea unei soluţii de Mn de 1 ppm. De asemenea, s-a urmărit reducerea pe cât posibil a zgomotului de fond produs de pulsaţiile pompei peristaltice; în acest scop s-au ales parametrii optimi pentru presiunea în nebulizator turaţia pompei peristaltice şi poziţia bilei de impact în camera nebulizatorului.

Alegerea lungimilor de undă analitice s-a făcut în urma unor studii amănunţite de determinare a sensibilităţii liniilor spectrale pentru elementele de determinat, precum şi a interferenţelor interelement ce au fost prezentate în lucrarea [4].

Mai trebuie adăugat faptul că în cazul dopanţilor uzuali, Ag, Cu şi Mn lungimile de undă utilizate pentru determinarea lor au fost alese în funcţie de constituenţii majoritari din substanţa-gazdă şi sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

LUNGIMI DE UNDĂ FOLOSITE PENTRU DETERMINAREA UNOR DOPANŢI UZUALI, ALESE ÎN FUNCŢIE DE SUBSTANŢA GAZDĂ

Substanţa de analizat	Dopant	Lungime de undă, nm
ZnS : Ag	Ag I	338, 289
$(Zn_x, Cd_{1-x})S : Cu^+$	Cu II	224, 700
$Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$	Mn II	294, 920

Determinarea unor impurităţi în matrice de Zn a fost abordată, de asemenea, de specialiştii Companiei Baird: tabelul 3 prezintă comparativ limitele de detecţie (pentru 14% Zn în cazul lor şi respectiv 3% Zn în cazul nostru) obţinute precum şi lungimile de undă analitice în ambele cazuri.

Tabelul 3

LIMITE DE DETECŢIE ŞI LUNGIMI DE UNDĂ FOLOSITE ÎN COMPARAŢIE

Element	Compania Baird*		Rezultatele autorilor	
	nm	l.d., ppm	nm	l.d., ppm
Al	-		(I) 396,152	1
Ca	-		(II) 393,366	0,003
Cd	-		(I) 228,802	0,5
Co	(II)228,616	0,3	(II) 228,616	0,4
Cu	(I) 324,750	0,1	(II) 224,700	1,5
Cr	-		(II) 205,552	1,8
Fe	-		(II) 239,562	0,5
Mg	-		(II) 280,270	0,15
Mn	-		(II) 294,920	0,1
Ni	(II)231,604	0,6	(II) 231,604	0,8
Pb	-		(II) 220,353	5

* S-a lucrat cu un aparat Plasma PST Baird simultan, cu policromator şi 42 de canale analitice

Tabelele 4, 5 şi 6 prezintă rezultatele unor analize tipice efectuate pe ZnO nedopat, ZnO dopat cu Sb, Co, Cr, Mn şi Bi şi respectiv pe ZnS presată la cald. Se observă că puritatea materialelor respective se încadrează în normele admise numai pentru unele impurităţi, pentru celelalte depăşind limitele de detecţie ce se pot atinge cu metoda pusă la punt de noi.

Tabelul 4

IMPURITĂŢI DETERMINATE ÎNTR-O PROBĂ NEDOPATĂ DE ZnO

Element	Concentraţie, ppm
Al	1
Ca	10
Cd	90
Co	< 0,4
Cr	6
Cu	<1,5
Fe	1
Mg	2,4
Mn	0,4
Ni	1,4
Pb	50

Tabelul 6

DETERMINAREA IMPURITĂŢILOR ÎNTR-O PROBĂ DE ZnS NEDOPATĂ

Element	Concentraţie, %
Ca	6×10^{-4}
Cd	6×10^{-4}
Co	$< 4 \times 10^{-5}$
Cr	7×10^{-4}
Cu	1.4×10^{-3}
Fe	1.7×10^{-3}
Mg	1.5×10^{-4}
Mn	$< 3 \times 10^{-5}$
Ni	4×10^{-4}
Pb	9×10^{-4}

Tabelul 5

DETERMINAREA IMPURITĂŢILOR

Element impuritate	Concentraţie, ppm	Element dopant	Concentraţie, %
Ca	6,2	Bi	0,8
Cd	43,4	Co	0,14
Cu	7,2	Cr	0,09
Mg	2,75	Mn	0,008
Ni	3,5	Sb	0,24
Pb	97,8		

Efectele de matrice, deşi diminuate faţă de absorbţia atomică, sunt totuşi prezente şi în ICP-AES. Concentraţia elementului majoritar, precum şi prezenţa acizilor cu care se dezagregă proba cauzează o scădere a semnalului analitic.

Se ştie că micşorarea efectelor de matrice se face fie prin utilizarea unei matrice sintetice de compoziţie cât mai apropiată de cea a probei, fie prin metoda adaosurilor standard. Deşi mult mai laborioasă decât metoda matricei sintetice, metoda adaosurilor standard are destule avantaje mai ales în cazul unei mari varietăţi de probe: se utilizează pentru adaosuri volume foarte mici de soluţii standard concentrate monoelement (de obicei 1000 ppm) şi deci este mult mai ieftină. Pe de altă parte nu sunt absolut necesare standarde concentrate de puritate spectrală, fiind suficiente standardele Merck de concentraţie 1000 ppm pentru absorbţie atomică.

Adaosurile standard au fost făcute pentru fiecare element în parte, în funcţie de sensibilitatea elementului, precum şi în funcţie de concentraţia aşteptată în probă, ştiut fiind faptul că mărimea adaosului standard trebuie să fie apropiată de concentraţia elementului în probă, pentru a minimiza erorile.

S-au trasat spectrele pentru apă, proba cu adaos, precum şi pentru soluţia apoasă a elementului de determinat de aceeaşi concentraţie cu adaosul efectuat la lungimea de undă de lucru aleasă; prin suprapunerea spectrelor şi compararea intensităţilor s-a constatat că pentru aceeaşi concentraţie de element, semnalul este atenuat simţitor în cazul determinării elementului în matrice (aproximativ 3% Zn) faţă de soluţia apoasă a elementului respectiv. Iată deci un motiv serios pentru care s-a ales metoda adaosului standard, căci o determinare directă prin citirea în comparaţie cu standardul apos ar fi cauzat erori importante în determinarea concentraţiilor.

Atenuarea semnalului pentru elementele impuritate determinate este prezentată în tabelul 1.

În figura 1 este prezentată atenuarea semnalului pentru Fe (1 ppm).

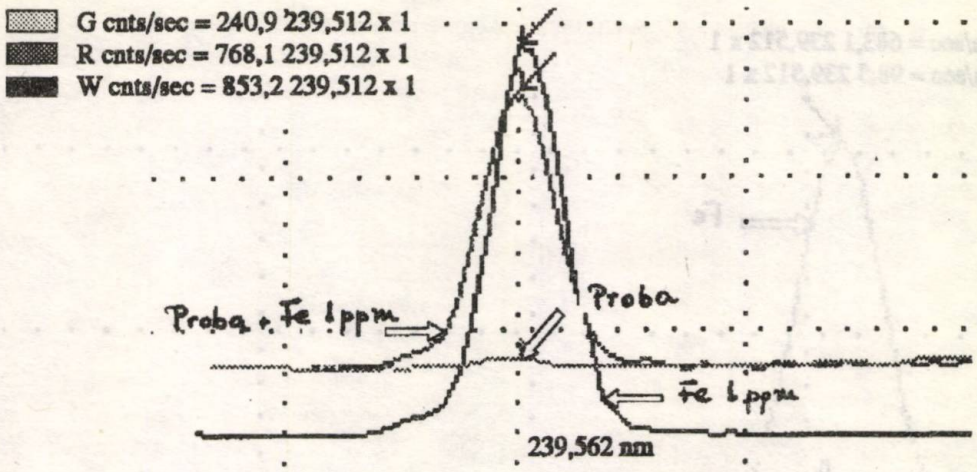


Fig. 1 Atenuarea semnalului la determinarea Fe în Zn

Este foarte interesant de subliniat faptul că pe lângă atenuarea semnalului analitului se observă, cum de altfel era de aşteptat, şi o atenuare a interferenţilor slabi. Aşadar, în unele cazuri, chiar când în soluţia apoasă a analitului a apărut clar interferenţa unei alte impurităţi, la scanarea probei de zinc, datorită atenuării semnalului interferenţa respectivă nu mai este sesizabilă, ea încadrându-se în variaţiile datorate zgomotului de fond.

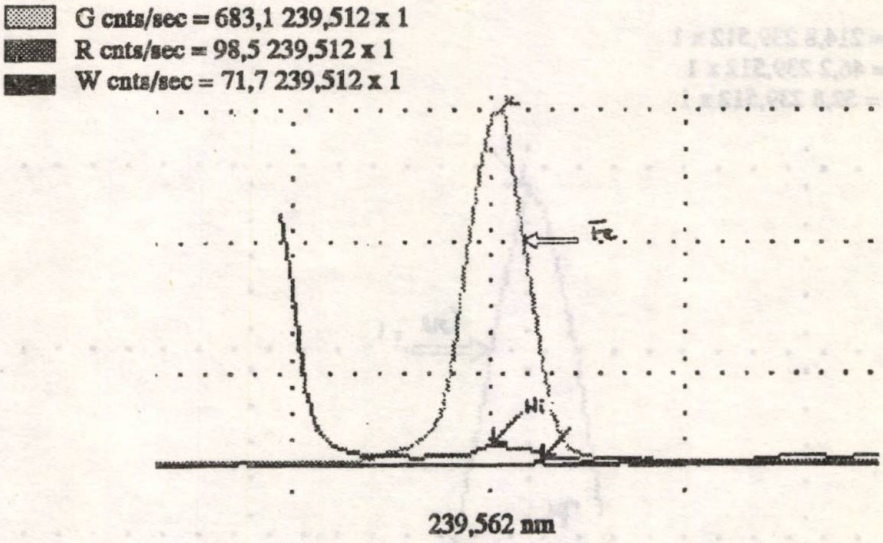


Fig. 2. Influenţa Ni (100ppm) asupra Fe (1 ppm)

Astfel, comparând spectrele din figura 2 (influenţa Ni(100 ppm) asupra Fe(1 ppm)) cu cele din figura 3, care reprezintă determinarea impurităţii de fier într-o probă de ZnS, care are nichel la nivel de 4 ppm, se observă că Ni la această concentraţie scăzută nu are nici cea mai mică influenţă asupra determinării Fe la λ=239,562nm.

Un exemplu şi mai elocvent în acest sens este ilustrat de compararea figurilor 4 şi 5. Figura 4 reprezintă influenţa Pb (5 ppm) (linia de la 204,689 nm tabelată în Wohlers) în determinarea Cu (1 ppm) la λ=224,700 nm; se observă un caz de suprapunere totală "direct overlap" şi o influenţă mică dar sesizabilă a plumbului. Figura 5 prezintă determinarea cuprului într-o probă de ZnO nedopat, în care concentraţia determinată de plumb a fost de 50 ppm; cuprul determinat în probă a fost sub limita de detecţie, aşa cum reiese din figura 5, în care sunt suprapuse spectrul probei şi cel al probei cu adaos standard. Deci semnalul plumbului în prezenţa matricei de zinc este puternic supresat, aşa cum reiese şi din tabelul 1, şi deci, chiar o cantitate apreciabilă de impuritate de plumb nu va influenţa determinarea cuprului la lungimea de undă aleasă.

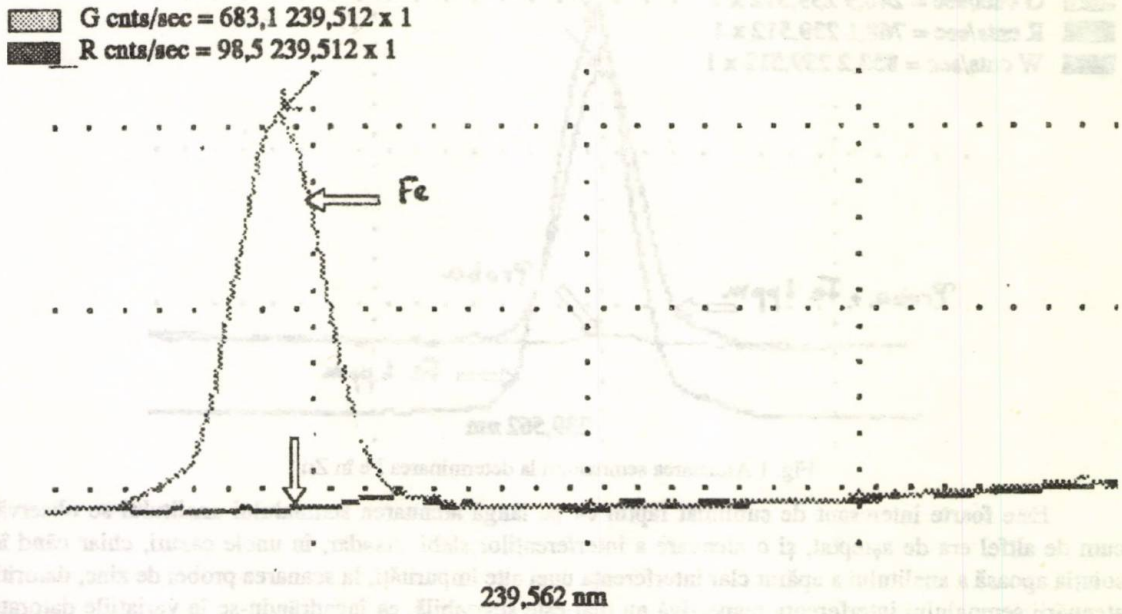


Fig. 3. Determinarea Fe în Zn

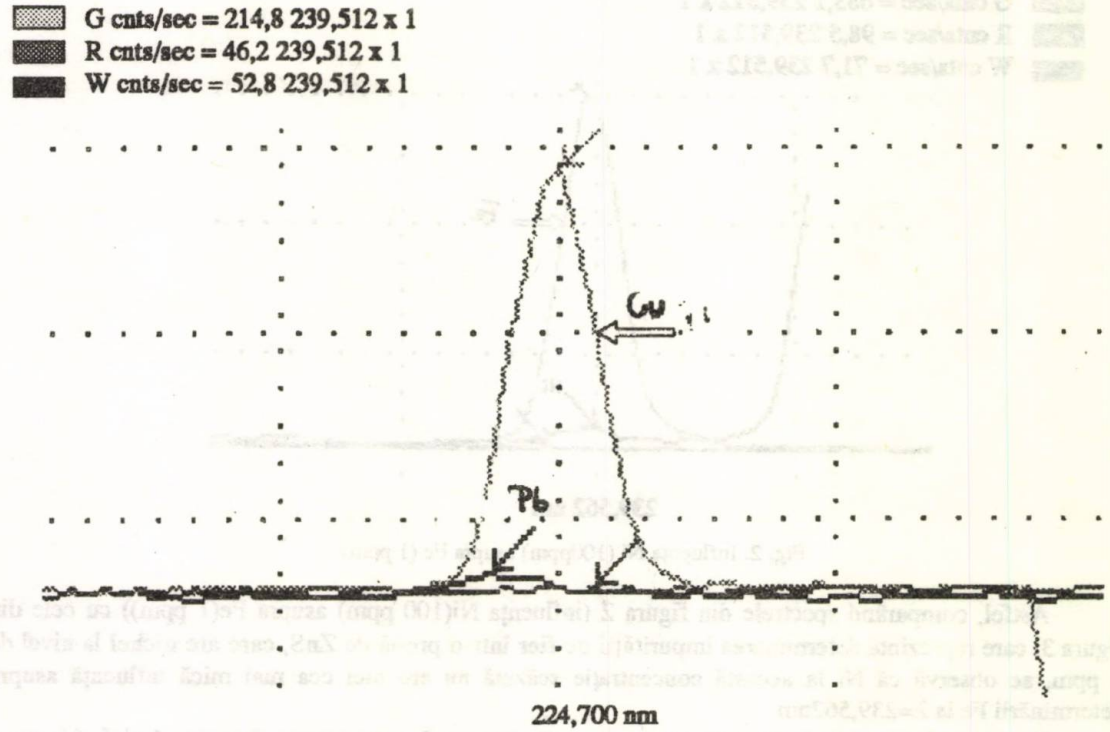


Fig. 4. Influența Pb (5 ppm) asupra Cu (1 ppm)

Limitele de detecție au fost determinate ca fiind de trei ori abaterea pătratică standard calculată pentru 20 de măsurători ale fondului și sunt prezentate în tabelul 2. Limitele de detecție prezentate au fost nominalizate la ZnO solid. Se observă că în marea lor majoritate sunt sub 1 ppm, așa cum o cer normele de puritate a luminoforilor și în special a ceramicilor pe bază de oxid de zinc. Totuși mai există probleme la limitele de detecție ale cuprului și cromului, care pot fi îmbunătățite prin mărirea cantității de probă, știut fiind faptul că nebulizatorul GMK permite nebulizarea fără probleme de colmatare a unor concentrații totale de săruri de 10% și char 15%. Rămâne totuși problema plumbului, care nu se poate rezolva în același fel, și probabil printr-o separare prin extracție a matricei sau a elementului de determinat.

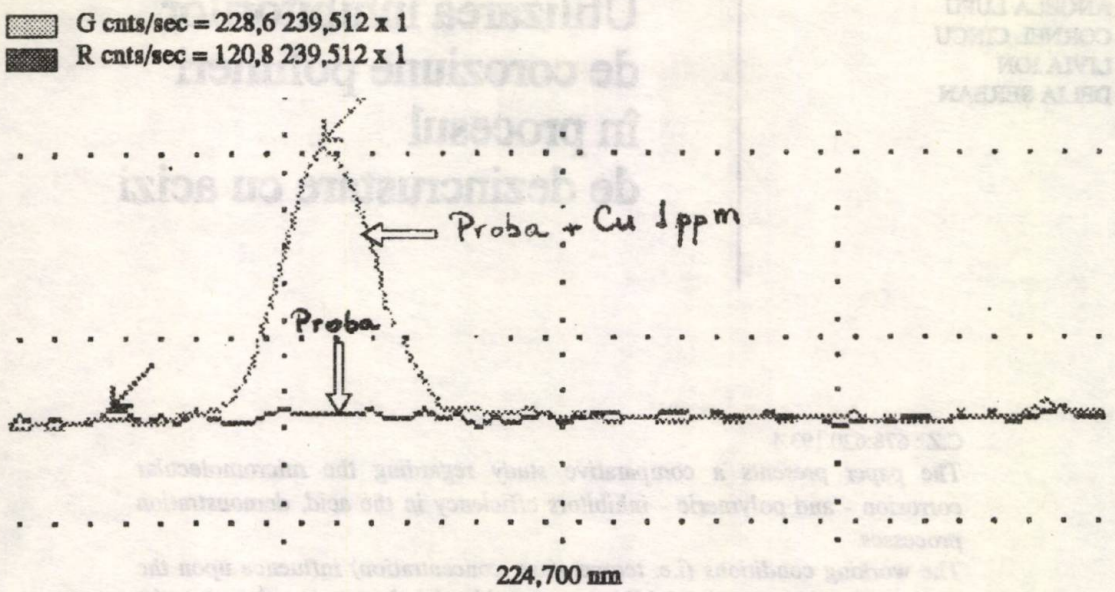


Fig. 5. Determinarea Cu în Zn

Concluzii

Determinarea impurităților metalice și a dopanților din compuși pe bază de zinc, prin spectrometrie de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES), se dovedește o metodă simplă și eficientă pentru caracterizarea acestor compuși. Metoda este ușor de aplicat după ce au fost stabilite, în prealabil, interferențele interelement și au fost alese lungimile de undă analitice cele mai convenabile, pentru determinarea din aceeași soluție (fără diluare) atât a impurităților, cât și a dopanților. Pentru majoritatea impurităților deranjante limitele de detecție sunt sub 1 ppm, raportat la materialul solid, cu excepția Cr, Cu și Pb.

Bibliografie

1. MACAROVICI, D., HEGEDUȘ, Z., POPOVICI., E.J., și ANECULĂESE,M., Substanțe luminescente, Ed. Tehnică, București, 1985
2. PALANISAMY,P. și ASOKAN., T. Amer. Ceram. Soc. Bul. nr. 10, 1989, p. 1695
3. THOMPSON,M., și WALSH, J.N., "Handbook of Induction Coupled Plasma Spectroscopy", Blackie, New York, 1989, p. 18
4. GHINERARU, M., MOLDOVEANU, M. și PĂTROESCU, C., Rev. Chim.(București), **46**, nr. 8, 1995, p. 769

Intrat în redacție : 18 VIII 1993

ANGELA LUPU
CORNEL CINCU
LIVIA ION
DELIA ŞERBAN

Utilizarea inhibitorilor de coroziune polimeri în procesul de dezincrustare cu acizi

C.Z.: 678:620.193.4

The paper presents a comparative study regarding the micromolecular corrosion - and polymeric - inhibitors efficiency in the acid, demonstration processes.

The working conditions (i.e. temperature, concentration) influence upon the macromolecular corrosion inhibitors was evidentiated, stressing also upon the advantages of using them as compared to the small - molecular inhibitors.

Formarea crustelor pe pereţii interiori ai utilajelor prin care circulă apă cu conţinut de săruri minerale reprezintă nu numai un dezavantaj tehnologic, în sensul reducerii transferului termic, ci şi un risc în funcţionarea utilajelor, prin efectele produse: fisurări de conducte, creşterea presiunii prin reducerea diametrului etc.

Crustele sunt formate fie din sărurile preexistente în apa incomplet demineralizată, fie din oxizii proveniţi din acestea în condiţiile de exploatare a instalaţiilor.

Crustele formate se pot îndepărta prin curăţire mecanică (vibrare exterioară, raşchetare interioară, folosirea ultrasunetelor) sau chimică prin tratarea cu soluţii acide sau bazice. Aderenţa ridicată la perete a crustelor cât şi profilul complex al conductelor determină o utilizare limitată a metodei mecanice. În cazul folosirii metodei chimice, soluţiile acide sau bazice atacă atât crusta, cât şi metalul din care sunt confecţionate utilajele. Pentru reducerea gradului în care sunt atacate chimic metalele, se utilizează inhibitori de coroziune.

Prezenta lucrare îşi propune studiul protecţiei anticorozive cu ajutorul unor inhibitori de coroziune în condiţiile operaţiei de dezincrustare acidă.

Majoritatea inhibitorilor de coroziune folosiţi practic sunt substanţe organice ce conţin grupe funcţionale cu rol de "funcţie-ancoră" ce constituie centri de adsorbţie pe suprafaţa metalului [1-4]. În acest mod se formează pelicula protectoare care se interpune între mediul agresiv şi metal. În procesul de formare a acestor pelicule protectoare, adsorbţia inhibitorului în condiţiile de lucru are un rol important, la aceasta contribuind hotărâtor structura chimică a inhibitorului, concentraţia lui, raportul dintre suprafaţa metalului şi volumul soluţiei de inhibat, natura chimică şi *p*H-ul mediului coroziv, temperatura, timpul de expunere a metalului în mediul coroziv, viteza de circulaţie a mediului.

În cele ce urmează se prezintă un studiu comparativ privind efectul inhibitor de coroziune al unor tenside cationice micromoleculare, precum şi al unor polimeri sintetizaţi de autori, conţinând funcţiuni aminice terţiare. Folosirea polimerilor ca inhibitori de coroziune prezintă avantajul unei fixări a ghemului macromolecular prin mai mulţi centri de fixare pe suprafaţa metalului. În acelaşi timp, ei acţionează şi ca agenţi de floculare sau ca aditivi pentru reducerea frecărilor în curgerea turbulentă a soluţiei acide folosite pentru dezincrustarea conductelor [5].

Prof.dr.ing. ANGELA LUPU, prof.dr.ing. CORNEL CINCU, ing. LIVIA ION, ing. DELIA ŞERBAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Partea experimentală

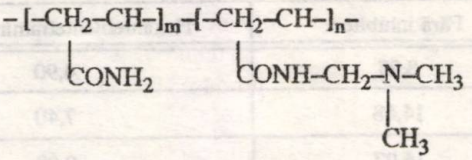
Polimerul utilizat ca inhibitor de coroziune în procesul de dezincrustare cu HCl s-a obținut din poliacrilamidă (PAA) cu masa moleculară $\overline{M}_v \sim 3.10^6$, determinată viscozimetric [6]. PAA a fost supusă unei reacții de tip Mannich cu formaldehidă (sub formă de paraformaldehidă) și dimetilamină (DMA) la 58-60°C, în soluție apoasă, timp de 3 h [7], conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIȚII DE SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE A POLIACRILAMIDEI MANNICH

Polimer Mannich	PAA, g/100 ml	CH_2O, g/100 ml	DMA, g/100 ml	$\frac{[CH_2O]=[DMA]}{[CONH_2]}$, $\frac{mol}{mol}$	Grad de transformare a grupelor amidice, % molar
$PAAM_1$	0,3	0,09	0,135	0,60	55
$PAAM_2$	0,3	0,12	0,180	0,80	70
$PAAM_3$	0,3	0,15	0,225	1,00	81
$PAAM_4$	0,3	exces	exces	1,20	91

Acest compus macromolecular, obținut printr-o reacție de transformare chimică a funcțiunilor amidice, a fost denumit poliacrilamidă Mannich, și are structura:



în care *m* și *n* sunt variabile, iar funcțiunile amidice transformate sunt distribuite statistic în lungul catenei.

Evidențierea calitativă a grupelor de amină terțiară s-a făcut prin spectroscopie IR (2770 cm^{-1}), iar compoziția polimerului modificat s-a stabilit din determinarea conținutului în azot prin analiză Dumas.

Crusta, care trebuia îndepărtată chimic de pe pereții interiori ai țevilor unui schimbător de căldură folosit industrial, a fost analizată prin metode gravimetrice, găsindu-se un conținut de Ca^{2+} = 23,8% și Mg^{2+} = 4,2%.

Dezincrustarea s-a efectuat cu soluții de HCl 5%, 10% și 15%, folosind ca inhibitori de coroziune hexametilentetramina, tensida cationică COSINTAM 12-5 și poliacrilamida modificată $PAAM_3$.

Pentru compararea efectelor de inhibare a coroziunii s-a folosit metoda gravimetrică standard, în care se urmărește pierderea de greutate în timp a unor epruvete din oțel OL-40 imersate în mediu acid la temperaturi cuprinse în intervalul 20-60°C.

Rezultate și discuții

În figura 1 se prezintă variația vitezei de dizolvare a crustei (g/min) cu concentrația soluției de HCl. Se constată o creștere rapidă a acestei viteze la concentrații mai mari de 7% ale agentului de dezincrustare.

Variația vitezei de dizolvare a crustei cu temperatura soluției de HCl este redată în figura 2. Pentru soluții de HCl cu concentrația de 5%, viteza de dizolvare crește continuu cu temperatura în domeniul studiat, în timp ce pentru soluții de 10%, viteza de dizolvare crește doar în momentul depășirii temperaturii de 40°C.

Rezultatele prezentate arată că este posibilă o dezincrustare eficientă la temperatura mediului ambiant cu soluții de HCl de concentrație 10% sau 15%, iar la temperaturi mai ridicate (peste 40°C) și cu soluții de concentrație 5%.

În tabelele 2, 3 și 4 se prezintă pierderea specifică cumulată de greutate a unor epruvete din oțel OL-40 sub acțiunea soluțiilor de HCl cu concentrația de 5%, 10% și respectiv 15%, în absența și în prezența unor inhibitori de coroziune clasici și de tip polimer.

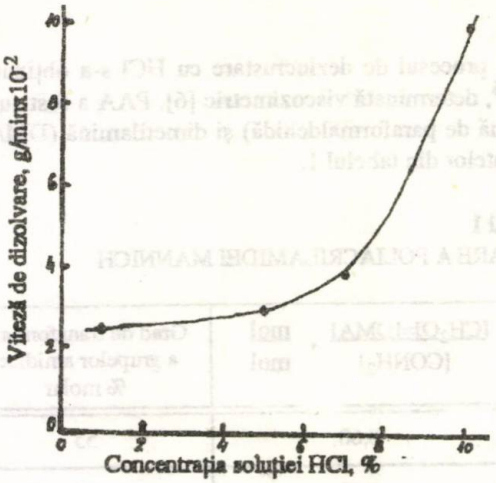


Fig. 1. Dependența vitezei de dizolvare a crustei de concentrația soluției de HCl (0,5 g crustă /100 ml soluție HCl)

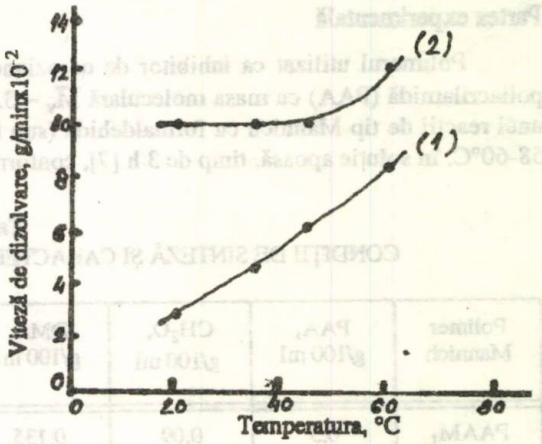


Fig. 2. Dependența vitezei de dizolvare a crustei de temperatura soluției de dezincrustare: 1 - soluție HCl 5%; 2 - soluție HCl 10%; (0,5 g crustă/100 ml soluție HCl)

Tabelul 2

PIERDEREA SPECIFICĂ CUMULATĂ DE GREUTATE ÎN TIMP PENTRU EPRUVETELE IMERSATE ÎN SOLUȚIE HCl 5%, ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Timp, h	Pierdere specifică cumulată de greutate, g/m^2		
	Fără inhibitor	Hexametilentetramină, c=1%	PAAM, c=0,05%
1	8,95	4,90	0,47
2	14,48	7,40	3,81
3	16,97	9,28	7,02
4	22,15	11,20	8,25
16	100,40	24,60	30,17

Tabelul 3

PIERDEREA SPECIFICĂ CUMULATĂ DE GREUTATE ÎN TIMP PENTRU EPRUVETELE IMERSATE ÎN SOLUȚIE HCl 10%, ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Timp, h	Pierdere specifică cumulată de greutate, g/m^2		
	Fără inhibitor	COSINTAM 12-5, c=0,05%	PAAM, c=0,05%
1	15,70	11,18	1,50
2	20,88	12,63	2,70
3	25,55	14,00	4,20
4	29,70	17,80	5,38
16	120,40	39,45	47,70

Pentru inhibitorii clasici utilizați s-au efectuat măsurări ale concentrațiilor optime propuse în literatura de specialitate [1,2].

Din rezultatele prezentate în tabelele 2, 3 și 4 se constată că pierderea specifică de metal în mediu acid este mai mică dacă se folosesc inhibitori de coroziune, eficiența maximă obținându-se cu inhibitor polimer PAAM dacă timpul de acțiune a soluției acide este mic (1-4 h). La timpi mari de contact, activitatea de protecție a inhibitorului PAAM se reduce comparativ cu cea a inhibitorului COSINTAM 12-5. Această reducere a capacității de inhibare s-ar putea explica prin micșorarea dimensiunilor ghemurilor macromoleculare datorită unor schimbări conformaționale, micșorare care ar putea împiedica multe din funcțiunile aminice să se manifeste în procesul de protecție.

Tabelul 4

PIERDEREA SPECIFICĂ CUMULATĂ DE GREUTATE ÎN TIMP PENTRU EPRUVETELE IMERSATE ÎN SOLUȚIE HCl 15%, ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Timp, h	Pierdere specifică cumulată de greutate, g/m^2				
	Fără inhibitor	Hexametilentetramină		COSINTAM 12-5, $c = 0,05\%$	PAAM, $c = 0,05\%$
		$c = 1\%$	$c = 2\%$		
1	20,00	10,70	5,00	18,37	4,20
2	30,20	12,10	10,20	20,38	8,01
3	38,00	13,70	13,80	21,15	8,95
4	47,50	14,20	15,20	24,80	12,25
16	145,00	20,60	25,00	42,23	53,74

În tabelul 5 se prezintă pierderea specifică cumulată de greutate în timp pentru probele imersate în soluții de HCl 15% în prezența diferitelor concentrații de inhibitor polimer PAAM. Se constată existența unei concentrații optime ($c \sim 0,05\%$). Depășirea acestei concentrații în ambele sensuri duce la o micșorare a eficacității inhibitorului.

Tabelul 5

PIERDEREA SPECIFICĂ CUMULATĂ DE GREUTATE ÎN TIMP PENTRU EPRUVETELE IMERSATE ÎN SOLUȚIE HCl 15%, ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR

Timp, h	Pierdere specifică cumulată de greutate, g/m^2		
	PAAM, $c = 0,03\%$	PAAM, $c = 0,05\%$	PAAM, $c = 0,1\%$
1	6,80	1,50	7,90
2	12,16	2,70	9,10
3	15,33	4,20	13,63
4	20,10	5,38	16,10

Concluzii

- Este posibilă utilizarea polimerului PAAM ca inhibitor de coroziune în procesele de dezincrustare cu soluții acide.

- Eficiența și comportamentul acestui inhibitor sunt comparabile cu cele ale unor inhibitori clasici, dacă timpul de contact dintre metal și soluția acidă nu depășește 4-5 h.

- Inhibitorii de coroziune macromoleculari ar putea acționa și ca agenți de floculare sau ca aditivi de reducere a frecărilor în curgerea turbulentă a soluțiilor de dezincrustare.

Bibliografie

1. LUPU, A., CONSTANTINESCU, M. și DRIMUȘ, I., Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor, Ed. Tehnică, București, 1982
2. CONSTANTINESCU, M., LUPU, A., Rev. Metalurgia, **34**, nr. 4, 1982, p. 187
3. CONSTANTINESCU, M., LUPU, A., Rev. Coroziune, nr. 2, 1982, p. 65
4. FONTANA, M.G., Corrosion Engineering, 3rd. ed., McGraw-Hill Book Comp., Intern. Ed., 1988
5. DIMONIE, M., BOGHINA, C., CINCU, C. și MARINESCU, N., Poliacrilamida, Ed. Tehnică, București, 1986
6. CHIHARU, O., KENSUKE, K. și TOSHIO, Y., Rep. on Prog. in Polym. Phys. in Japan, **20**, 1977, p. 5
7. MC DONALD, C.J. și BEAVER, R.H., Macromolecules, **12**, 1979, p. 203

Intrat în redacție: 9.III.1993

ION VOICU

Considerații asupra proiectării etanșărilor statice cu inele "O"

C.Z.: 621.01

An original approach to the "O" ring seals design is presented. The method allows, besides the indications and prescriptions specified by the round-profile gaskets producer, to establish the sealing elements geometrical dimensions, as well as the stresses induced by assuring the sealing and reliability condition.

Etanșările cu inele profilate - foarte diverse ca tipuri constructive și dimensiuni - sunt caracterizate prin simplitate constructivă și eficacitate deosebită, în condițiile unui cost de fabricație obișnuit. Dintre tipurile de inele profilate, utilizate pentru etanșări fixe sau mobile, inelele "O" sunt cele mai utilizate datorită avantajelor ce le prezintă: au construcție simplă și ieftină; etanșează în ambele sensuri; se pot utiliza atât la etanșarea pieselor aflate în repaus, cât și a celor aflate în mișcare etc.

Succesul unei etanșări cu inele "O" depinde de soluția preferată încă din faza de proiectare, de precizia realizării elementelor componente ale etanșării, de precizia de montaj, precum și de corecta exploatare și întreținere. Întrucât inelele "O", în general, după montare nu mai sunt "la vedere", soluția aleasă prin proiectare, corelată cu corecta execuție a montajului, constituie condiția de garanție a unei bune etanșări.

Având în vedere că, alături de aspectele constructive, prezentate cu predilecție în literatura de specialitate, aspectele legate de proiectarea etanșărilor cu inele "O" - cu abordare nesemnificativă în literatura tehnică - constituie garanția etanșării.

În cele ce urmează se expune o modalitate originală de abordare privind calculul solicitărilor și deformațiilor implicate în condițiile acestor tipuri de etanșări.

În scopul stabilirii solicitărilor și elementelor geometrice ale etanșărilor statice cu inele "O", ansamblul inel "O" - arbore (respectiv alezaj) se modelează prin comprimarea unui cilindru cu un plan dur (fig. 1), în urma comprimării survenind tasarea radială δ a inelului, iar în zona comprimării dezvoltându-se starea maximă de tensiuni mecanice σ_{max}, cu intensitatea [4]:

$$\sigma_{max} = 0,834 \sqrt{\frac{P}{d\left(\frac{1}{E_0^t} + \frac{1}{E_f^t}\right)}}, \quad N/mm^2 \tag{1}$$

Etanșeitatea sistemului este asigurată atâta vreme cât presiunea instantanee de contact q_i, între inelul "O" și suprafața de etanșare, este mai mare decât suprapresiunea din interiorul incintei etanșate, astfel că [5]:

$$q_i \geq mp \quad , N/mm^2 \tag{2}$$

Acceptând, la limită, egalitatea dintre presiunea instantanee de contact q_i și tensiunea mecanică maximă de contact, dezvoltată în inelul "O" ca urmare a deformării sale radiale δ, din (1) și (2) se obține:

Conf.dr.ing. ION VOICU, Universitatea din Ploiești, Institutul de Petrol și Gaze, Facultatea de Inginerie Mecanică și Electrică

$$P = 1,439 m^2 p^2 d \frac{E_f^t + E_a^t}{E_f^t E_a^t}, N/mm \quad (3)$$

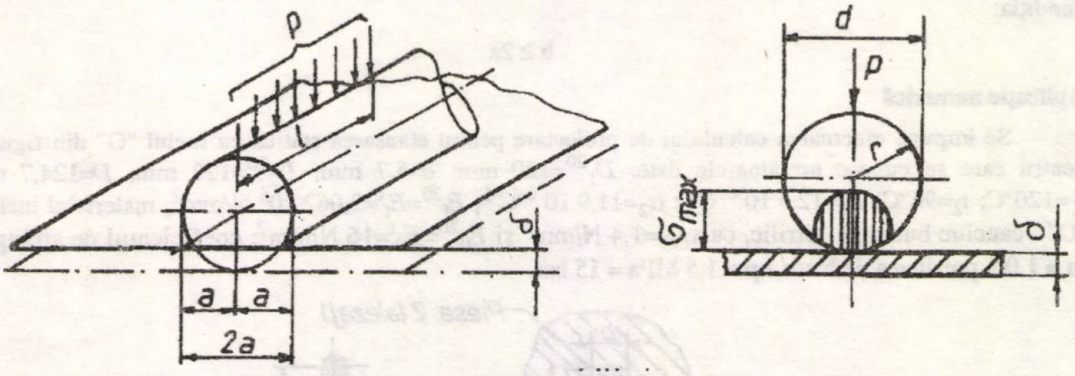


Fig. 1. Schema de calcul privind solicitările și deformațiile inelului "O"

Forța totală de strângere a inelului, în condiții de regim, se calculează cu următoarea formulă evidentă:

$$P_r = \pi D P, N \quad (4)$$

Substituind (3) în (4), se obține:

$$P_r = 1,439 \pi D m^2 p^2 d \frac{E_a^t + E_f^t}{E_a^t E_f^t}, \quad N \quad (5)$$

iar forța totală de strângere, în condiții de montaj, este cea dată de formula:

$$P_m = P_r \frac{\tau co}{2mp} \frac{E_a^{20}}{E_0^t} \frac{E_f^{20}}{E_f^t}, \quad N \quad (6)$$

La proiectarea canalului în care se amplasează inelul "O", se va avea în vedere ca volumul canalului să fie mai mare decât volumul inelului în condiții de exploatare. Notând cu $t_{1,2}$ temperaturile arborelui, respectiv alezajului și cu $\alpha_{1,2}$ dilativitățile lineare ale materialelor celor două piese, diametrele $D_{1,2}$ ale celor două piese, în condiții de exploatare, vor fi:

$$D_1 = D_1^{20} + \alpha_1 t_1 D_1^{20} + j_1, \quad mm \quad (7)$$

$$D_2 = D_2^{20} + \alpha_2 t_2 D_2^{20} - j_2, \quad mm \quad (8)$$

Considerând formulele (7) și (8), jocul dintre diametrul inelului "O" și lățimea canalului în care se montează inelul "O" se calculează cu formula:

$$b = \frac{D_2 - D_1}{2}, \quad mm \quad (9)$$

sau:

$$b = \frac{D_2^{20}(1 + \alpha_2 t_2) - D_1^{20}(1 - \alpha_1 t_1) + (j_2 - j_1)}{2}, \quad mm \quad (10)$$

Lățimea de deformare a inelului "O" la finalul strângerii, este dată de formula [4]:

$$2a = 1,41 \sqrt{Pd \frac{E_f^t + E_0^t}{E_f^t \, E_0^t}}, \quad mm \tag{11}$$

recomandându-se ca, la proiectarea canalului în care urmează a se monta inelul "O", să fie respectată condiția:

$$b \geq 2a$$

Aplicație numerică

Se impune efectuarea calculului de proiectare pentru etanșarea statică cu inelul "O" din figura 2 pentru care se cunosc următoarele date: D_1^{20}=120 mm; d=5,7 mm; D_2^{20}=122 mm; D=124,7 mm; t_1=120°C; t_2=96°C; α_1=12,5.10^{-6}°C^{-1}; α_2=11,9.10^{-6}°C^{-1}; E_f^{20}=E_f^t=2,062.10^5 N/mm^2; materialul inelului "O" - cauciuc butadien-nitrilic, cu τ_{CO}=1,4 N/mm^2 și E_0^{20}=E_0^t=16 N/mm^2; coeficientul de strângere m = 1,00; presiunea de lucru - p = 1,5 MPa = 15 bar.

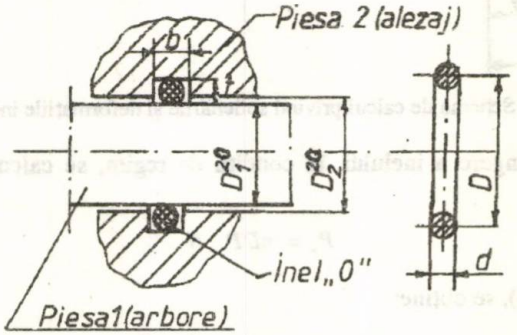


Fig. 2. Schema etanșării cu inel "O". Elemente geometrice

- Efortul necesar strângerii inelului "O":

$$P = 1,439 \cdot 1^2 \cdot 1,5^2 \cdot 5,7 \, \frac{16 + 206200}{16 \cdot 206200} = 1,153 \ N/mm$$

- Forța de strângere a inelului în condiții de regim:

$$P_r = \pi \cdot 124,7 \cdot 1,153 = 451,9 \ N$$

- Forța de strângere a inelului în condiții de montaj:

$$P_m = 451,9 \cdot \frac{1,4}{2 \cdot 1 \cdot 1,5} \cdot 1 \cdot 1 = 210,88 \ N$$

- Diametrele de calcul ale arborelui, respectiv alezajului:

$$D_1 = 120 + 12,5 \, . \, 10^{-6} \, . \, 120 \, . \, 120 + 0,06 = 120,24 \text{ mm};$$

$$D_2 = 122 + 11,9 \, . \, 10^{-6} \, . \, 96 \, . \, 122 - 0,06 = 122,08 \text{ mm}.$$

- Jocul dintre diametrul inelului și lățimea canalului:

$$b = \frac{122,08 - 120,24}{2} = 0,92 \ mm$$

- Lățimea de deformare a inelului "O":

$$2a = 1,41 \cdot 1,153 \cdot 5,7 \cdot \frac{2,062 \cdot 10^5 + 16}{2,062 \cdot 10^5 \cdot 16} = 0,903 \ mm$$

Se observă că este respectată restricția: $2a < b$.

Concluzii

Inelele "O" sunt executate, în general, din cauciuc, eficiența etanșării și durabilitatea inelului depinzând, în mare măsură, de modul stabilirii dimensiunilor elementelor etanșării. Metoda prezentată conferă posibilitatea ca, alături de indicațiile și prescripțiile stabilite de către fabricantul de garnituri cu profil rotund, proiectantul să stabilească dimensiunile elementelor etanșării, pe de o parte și solicitările induse în aceste etanșări, din condiția asigurării etanșeității, pe de altă parte.

Diametrul fundului canalului se stabilește în funcție de deformația de compresiune δ a inelului "O", deformație ce se poate calcula cu formula [5]:

$$\delta = 0,65 \frac{E_f^t + E_0^t}{E_f^t E_0^t} P \frac{P_m}{P_r} \log\left(\frac{33,5\ d\ E_f^t E_0^t}{E_f^t + E_0^t} \frac{P_r}{P P_m}\right), \ mm$$

respectându-se condiția ca gradul de presare a inelului, în cazul etanșărilor solicitate static și dinamic, să nu depășească 6%.

Notații

d - diametrul secțiunii transversale a inelului "O", mm;

D - diametrul mediu al inelului "O", mm;

$D_{1,2}$ - diametrele arborelui și alezajului în condiții de exploatare, mm;

E_0^{20}, E_0^t - modulele de elasticitate longitudinale ale materialului inelului "O" la 20°C, respectiv la temperatura de lucru, N/mm^2;

E_f^{20}, E_f^t - modulele de elasticitate longitudinale ale materialelor arborelui și alezajului, N/mm^2;

σ_{max} - tensiunea mecanică maximă de contact, N/mm^2;

a - semilățimea de deformare a inelului "O", mm;

δ - deformația de compresiune a inelului "O", mm;

P - efortul de strângere a inelului "O", N/mm;

P_r - forța totală de strângere în condiții de regim, N;

P_m - forța totală de strângere în condiții de montaj, N;

τ_{co} - limita tehnică de curgere a materialului inelului "O", N/mm^2;

q_i - presiunea instantanee de contact dintre inelul "O" și suprafața de etanșare, MPa (N/mm^2);

m - coeficientul de strângere a inelului;

$J_{1,2}$ - jocurile dintre piesele componente ale etanșării (arbore, respectiv, alezaj), mm;

p - presiunea mediului etanșat, MPa (N/mm^2).

Bibliografie

1. DRĂGHICI, I., ș.a., Îndrumar de proiectare în construcția de mașini, București, Ed. Tehnică, 1982
2. PARKER, E.J., Analiza selecționării materialelor pentru garnituri tip "O", Handbuch "Dichtelemente" II, Hamburg - Wilhelmsburg, 1965
3. CASS, E. ș.a., Calculul forței unitare pentru strângerea garniturilor tip "O", Handbuch "Dichtelemente" II, Hamburg - Wilhelmsburg, 1965
4. BEIZELMAN, R.D., Rulmenți, București, Ed. Tehnică, 1956
5. xxx ASME Boiller and Pressure Vessel Code, Section VIII, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1980

Intrat în redacție: 25.IV.1994

RODICA MANDEAL

Sisteme de regăsire on-line a informațiilor

C.Z.: 007:54:66

The information retrieval concept is used, as a rule, in order to make reference to the activity type in the literature search.
Any system conceived to facilitate these activities is considered as an information retrieval system.
The paper reviews the evolution of the on-line information retrieval systems, as well as their main characteristics, i.e. searching procedure, file structure and the required standard equipment.

Evoluția sistemelor de regăsire on-line a informațiilor

Deși calculatorul a oferit multe avantaje în activitățile de regăsire a informațiilor, sistemele de prelucrare indirectă (off-line) au și dezavantaje. Acestea sunt, în esență, sisteme de cercetare de tipul "cu o singură șansă", în care cercetătorul trebuie să se gîndească dinainte la toate procedeele posibile de cercetare și să construiască o strategie de cercetare care, atunci când este comparată cu baza de date, este posibil să regăsească toată literatura pertinentă. Altfel spus, un sistem off-line nu este iterativ și nu este euristic. Și nici nu asigură o capacitate reală de răsfoire a colecției.

Un al doilea dezavantaj important al sistemului indirect este faptul că rezultatele cercetării sunt mult întârziate. Nu este posibil să se obțină un răspuns imediat de la un astfel de sistem. În cel mai bun caz, rezultatele cercetării sunt obținute în interval de mai multe ore; în cel mai rău caz, cercetările desfășurate la un mare centru național de informare pot avea o întârziere de mai multe zile sau poate săptămâni.

Un al treilea dezavantaj este acela că, într-un sistem indirect, cercetarea este o cercetare de tip delegat; adică, individul care are nevoie de informații trebuie să delege responsabilitatea pentru pregătirea strategiei de cercetare unui specialist în informare fără să aibă posibilitatea de a desfășura propria sa cercetare. Cu toate că cercetarea nedelegată nu este în toate cazurile mai performantă decât cercetarea delegată, procesul de delegare este înșelător. Este evident că o cercetare va produce rezultate foarte slabe dacă, în procesul de delegare, solicitantul cererii nu poate explica clar ceea ce caută sau dacă specialistul în informare interpretează greșit nevoile reale ale utilizatorului.

Sistemele de informare on-line evită aceste importante dezavantaje: sunt euristice și iterative; permit "răsfoirea" fișierului; pot furniza un răspuns rapid și pot fi folosite într-un mod de cercetare nedelegat.

Ing. RODICA MANDEAL , S.C. CHIMINFORM DATA S.A., București

Primele experimente semnificative în domeniul regăsirii informațiilor în sistemele on-line au fost desfășurate de Kessler la M.I.T. (SUA) prin anul 1964. Sistemul experimental folosit de Kessler în fizică, cunoscut sub denumirea de TIP, a fost notabil din mai multe motive. Nu numai că a fost primul sistem important de tip on-line pentru cercetarea bibliografică, dar a cuprins și unele procedee "neconvenționale" de cercetare (cuvinte cheie din titlurile lucrărilor).

Primul sistem de regăsire de tip on-line la scară mare a fost RECON (sistemul "Consola la distanță") al NASA. Experimentările acestui sistem au început în 1965, dar sistemul a devenit complet operațional numai în 1969. Sistemul RECON a fost conceput pentru NASA de către firma "Lockheed Missiles and Space Company", programele fiind comercializate de firmă sub forma programelor DIALOG. Sistemul RECON este în prezent un sistem internațional; baza de date a NASA este la dispoziție pentru a fi cercetată în Europa prin intermediul Agenției Spațiale Europene.

Un alt set de programe de cercetare este cunoscut sub denumirea ORBIT, comercializat de firma System Development Corporation. Programele ORBIT sunt folosite de serviciul MEDLINE, oferit de Biblioteca Națională de Medicină a SUA. Serviciul MEDLINE, care a fost inițiat în 1971, este una dintre cele mai mari rețele de regăsire on-line a informațiilor care există în SUA, cu peste 300 de centre care desfășoară peste 200 000 de cercetări în fiecare an. Programele ORBIT au fost, de asemenea, adoptate de Departamentul de Stat al SUA și de diferite alte organizații.

Data Central System, care a fost inițiat în deceniul 1960-70, este destinat cercetării pe text (în limbaj natural). A fost folosit la un număr important de baze de date, în special din domeniul juridic. LEXIS, o bază de date juridică de nivel național (SUA), folosește programele Data Central System. Prin folosirea acestor programe se pot obține sute de milioane de caractere de texte juridice la o cercetare prin sistemul on-line.

Alte programe pentru cercetarea on-line au fost realizate de Battelle Memorial Institute (BASIS), IBM (STAIRS) și Infodata Systems Inc. (INQUIRE), Blaise (GRIPS), Dialog și ESH (Ouest).

Extraordinarele facilități pe care le au aceste programe de regăsire au permis utilizatorilor să se bucure de avantajele oferite de sistemele on-line în regăsirea informației:

- participare interactivă asistată de calculator, cu abilitatea de a modifica strategia de cercetare pe măsură ce cercetarea progresează;
- acces rapid și ușor la o gamă extrem de largă de baze de date (BD), acoperind global informația pe un subiect dat;
- o mai mare adâncime a căutării; BD on-line oferă mult mai multe puncte de intrare decât indexurile tipărite și adesea conțin de 3-4 ori mai mulți termeni de indexare/înregistrare;
- economii considerabile de costuri, dacă se iau în considerare costurile actuale ale căutării manuale și limitele acesteia.

O realizare care a avut o influență semnificativă asupra asigurării serviciilor de informare on-line a fost apariția rețelelor de comunicații a datelor în timp real, așa cum sunt "Tymshare" și "Telnet", care funcționează pe baza liniilor telefonice închiriate. Aceste rețele, care s-au extins pe tot globul, sunt folosite pentru a lega calculatoarele unele cu altele și, ceea ce este mai important, de a oferi utilizatorilor terminalelor posibilitatea de a accesa baze de date aflate la distanță. O altă realizare importantă, care a avut loc în deceniul 1960-1970, a fost apariția intermediarilor de servicii bibliografice on-line, care fac aceste servicii prin rețelele de comunicații.

Principalele caracteristici ale sistemelor de regăsire on-line

Termenul on-line se referă la faptul că cercetătorul este în comunicare directă (conectat direct) la baza de date pe care dorește să o interogheze și la calculatorul în care această bază de date este instalată. O cercetare este desfășurată sub forma unei conversații în două sensuri între cercetător și sistem (calculator), fiecare așteptându-și rândul să comunice cu celălalt. Din acest motiv, sistemul on-line este în multe cazuri denumit sistem interactiv sau conversațional. Interacțiunea dintre cercetător și sistem se face printr-o anumită formă de terminal (imprimante sau video), care este conectat la calculator prin linii de comunicație.

Terminalul comunică cu calculatorul și invers, prin intermediul liniilor de comunicație. Nu există nici un fel de restricții reale în ceea ce privește distanțele de comunicare. Terminalul poate fi în aceeași clădire cu instalația centrală de calcul sau în același complex de clădiri sau poate fi la mai multe sute sau mii de kilometri depărtare. Un terminal în aceeași clădire sau într-un complex de clădiri poate fi contactat fizic la calculator prin cablu, în timp ce un terminal aflat la distanță comunică prin liniile telefonice sau,

posibil, prin sistemul de comunicaţie prin satelit. În acest fel este perfect posibil ca un om de ştiinţă din Australia să folosească baza de date care este introdusă într-un calculator din SUA.

La fel cum este denumit ca fiind un sistem interactiv sau conversaţional şi euristic, un sistem on-line este în dese cazuri asociat cu adjectivul de "timp real" (time-shared). Timpul real înseamnă că timpul de prelucrare al calculatorului este împărţit în mai multe activităţi complet independente. Timpul real la sistemul on-line implică împărţirea timpului de prelucrare al maşinii între un număr de terminale. Mai precis, un sistem on-line în timp real operează printr-un număr de terminale independente, care pot fi folosite concomitent, acordând utilizatorului fiecărui terminal timpul de prelucrare atunci când acesta are nevoie de el şi creând iluzia, în cea mai mare parte a timpului, că este singurul utilizator al instalaţiilor calculatorului. Funcţionarea în timp real implică faptul că calculatorul primeşte datele, le prelucrează şi retrimite rezultatele suficient de rapid pentru ca acestea să fie folosite în cadrul unei activităţi continue. Aplicat la activităţile de regăsire a informaţiilor, timpul real implică faptul că calculatorul răspunde suficient de rapid pentru a interacţiona cu procesele de cercetare euristice ale utilizatorului. În cea mai mare parte a timpului, un sistem on-line bine proiectat răspunde la o întrebare sau o comandă atât de rapid, să zicem în trei la cinci secunde, încât răspunsul său poate fi considerat ca fiind aproape imediat.

Procedurile de cercetare

O cercetare în sistemul on-line de regăsire a informaţiilor implică, de regulă, patru etape:

1. Procedurile de identificare (log-on), prin care utilizatorul interoghează calculatorul în care este încărcată baza de date de care este interesat, se identifică el însuşi ca utilizator legitim şi solicită accesul la un anumit fişier;

2. Negocierea cercetării, în care utilizatorul încearcă diferite strategii de cercetare, posibil prin folosirea anumitor mijloace auxiliare care sunt oferite de însuşi sistemul respectiv.

3. Manipularea rezultatelor, în care utilizatorul specifică modul în care ar dori ca rezultatele operaţiunii de cercetare să-i fie prezentate.

4. Procedurile de ieşire din sistem (log-off).

Structura fişierelor

Majoritatea sistemelor automate on-line sunt formate din trei fişiere separate dar strâns legate, menţinute pe un disc sau pe un alt dispozitiv de memorare cu acces aleator: fişierul indexurilor, fişierul inversat cu cotele de localizare şi fişierul cu înregistrările individuale.

Fişierul indexurilor este o listă alfabetică de termeni care pot fi căutaţi în baza de date. Fiecărui termen aflat în fişier îi sunt asociate două tipuri de date: (1) adresa de pe disc, unde sunt memorate "localizările" pentru acest termen şi (2) numărul de localizări care sunt asociate acestui termen, adică un număr care reprezintă numărul de documente cărora li s-a atribuit acest termen specific de indexare.

Fişierul inversat memorează, pentru fiecare termen care apare în fişierul indexurilor, o listă a tuturor numerelor de documente la care se aplică acest termen, adică, lista de numere ale tuturor documentelor cărora li s-a atribuit acest termen de indexare.

Cel de al treilea fişier, fişierul unităţilor înregistrărilor sau fişierul liniar, este o colecţie organizată după numărul documentelor. Acest fişier memorează, pentru fiecare document din baza de date, diferitele date bibliografice - cel puţin referinţa bibliografică completă şi, posibil, şi un rezumat sau o listă a termenilor de indexare care sunt atribuiţi acestui document.

Un sistem de regăsire on-line are, de regulă, capacitatea de a afişa propriul său vocabular controlat. Ca răspuns la o anumită comandă, urmată de un termen de indexare, sistemul afişează termenii adiacenţi termenului de indexare în ordine alfabetică, alături de locurile de regăsire pentru fiecare termen. Sistemul produce această afişare chiar dacă termenul introdus de către cercetător nu există în sistem. În acest caz, sistemul afişează termenii care sunt cei mai apropiaţi alfabetic de termenul introdus, dar termenul care este introdus de către cercetător nu are în dreptul lui nici un fel de localizare. Dacă vocabularul sistemului este în formă sistematică, sistemul poate, de asemenea, să-l afişeze în formă sistematică; adică, cercetătorul poate cere ca, pentru orice termen introdus, să fie afişată şi ierarhia în care acesta apare. Termenii care sunt înrudiţi cu termenul introdus pot fi, de asemenea, afişaţi prin intermediul referinţelor încrucişate. În multe sisteme, fiecărui rând din vocabularul afişat, indiferent dacă este alfabetic sau sistematic, i se atribuie un număr de rând cu ajutorul căruia utilizatorul poate încorpora un termen în strategia sa; adică, poate folosi numărul de identificare al unui termen fără a fi nevoie să introducă termenul întreg. În unele sisteme, utilizatorul poate încorpora o întreagă ierarhie de termeni în strategia sa prin folosirea unei singure comenzi.

Utilizatorul unui sistem on-line are un număr de opţiuni la dispoziţia sa în etapa de manipulare a rezultatului. Prin modificarea comenzilor de imprimare, el poate cere să fie afişate numai înregistrări de lungimi variabile - adică, numai referinţele bibliografice, referinţele bibliografice şi termenii de indexare sau referinţele bibliografice şi rezumatul. În unele sisteme el poate specifica care dintre părţile înregistrării urmează a fi afişate şi în ce succesiune. Aproape sigur că acesta va dispune de o posibilitate de "imprimare indirectă", adică el poate cere ca întregul grup de înregistrări care satisfac enunţul său de cercetare să fie imprimat indirect (off-line) şi să-i fie expediat prin poştă.

În afara sistemelor bazate pe indexarea documentelor cu ajutorul unui anumit tip de vocabular controlat - cum ar fi, spre exemplu, un tezaur - este posibil să se folosească un sistem on-line cu limbaj natural. În acest caz, întregul sistem al unei colecţii de documente este memorat sub formă numerică, sau o altă variantă, sub forma textului rezumatelor.

Fişierele inverse sunt construite pentru toate cuvintele care apar în text, cu excepţia prepoziţiilor, conjuncţiilor, articolelor şi a altor cuvinte diferite de substantive. Există o singură diferenţă principală între un fişier inversat construit pentru un vocabular controlat şi un sistem care este construit pe baza unui limbaj natural. În primul caz, fişierul inversat înregistrează numai numerele documentelor. În cel din urmă caz, se înregistrează în afara numărului documentelor şi un indicator al poziţiei exacte a cuvântului în text - adică un număr de paragraf, număr de rând, poziţie a cuvântului în rând.

Cercetarea on-line într-un sistem care foloseşte limbajul natural este foarte asemănătoare cu cercetarea într-un sistem care foloseşte vocabularul controlat, aşa cum s-a arătat anterior, cu deosebirea că este posibil să se dispună de facilităţi suplimentare de cercetare.

Serviciile de regăsire on-line se bazează astăzi pe sisteme ultrasofisticate, care au capacitatea de a înmagazina şi regăsi atât articole "full-text" cât şi înregistrări grafice sau bibliografice, de a comanda originalul documentelor de la centrele de furnizare de documente, de a analiza textul regăsit după frecvenţă sau relevanţă, de a cerceta multiple baze de date simultan, de a cerceta bazele de date aflate la distanţă prin intermediul "porţilor" de telecomunicaţii şi al interfeţelor cu limbaj transparent.

Etapa	Participanţi	Operaţiunile efectuate
Constituirea ofertei de informaţii	- autori - creatori de produse şi servicii (producătorii de BD) - furnizori de programe	- culegerea informaţiei - prelucrarea informaţiei
Distribuţia şi gestiunea	- intermediari de BD (serveri) - difuzori de servicii - operatori prin cablu - furnizori de programe	- transcodificare - compresie - înregistrare - arhivare
Reţele	- operatori prin cablu - operatori telecom - difuzori radio (terestru sau satelit)	- transportul informaţiei - comutare
Acces	- operatori prin cablu - operatori telecom - furnizori de programe - decodificatori	- identificarea - calificarea (drepturi) - transcodificare
Utilizare	- furnizori de echipamente - furnizori de terminale - furnizori de programe	- interactivitate - transfer de fişiere - prelucrări locale
Utilizatorul final		

Fig. 1.

Echipamentul de care are nevoie un utilizator pentru a desfăşura o cercetare on-line constă în:
- un terminal de calculator (compatibil TTY - tele type writer);
- un modem;
- o linie telefonică închiriată sau dedicată;
- o imprimantă;
- acces la o reţea de transmisie de date;
- un program de comunicare.

Pentru a ilustra mai bine aşa-numitul "lanţ al informaţiei", cu toţi participanţii care intervin în furnizarea serviciilor unui utilizator, figura 1 prezintă sintetic desfăşurarea logică a etapelor prelucrării şi distribuţiei informaţiei electronice.

Concluzii

Centrele de informare joacă un rol de intermediar în acordarea serviciilor de informare on-line care derivă din specificul acestui tip de servicii:

- Bazele de date sunt instalate pe sisteme on-line de calculatoare centrale (host), care asigură stocarea şi capabilităţile de regăsire. Accesul la BD este administrat de host care plăteşte producătorului de BD pentru că utilizează datele;
- Sistemul host îşi dezvoltă propriile limbaje de comandă pentru a permite regăsirea informaţiilor;
- Cea mai mare parte a activităţii intelectuale trebuie desfăşurată înaintea cercetării on-line propriu-zise. Stabilirea strategiei de căutare impune cunoaşterea clară a conceptelor şi relaţiilor dintre acestea. Utilizatorul care a solicitat o cercetare are adesea o imagine într-un fel neclară asupra ceea ce doreşte şi este rolul cercetătorului să interpreteze cerinţele lui cât mai aproape de realitate;
- BD este cercetată cu termeni găsiţi în tezaurul specific al acesteia;
- Sunt necesare software speciale de comunicaţii, utilizate pentru a asista transmiterea şi primirea cercetării, pentru ca timpul on-line şi costurile să fie reduse la minimum;
- Cercetătorul on-line trebuie instruit să cunoască şi să poată interoga un număr mare de sisteme host şi BD, fiecare cu limbajele sale de comandă şi tezaure de indexare. Pentru a se asigura că cercetarea este completă este adesea necesară căutarea în mai multe BD;
- Este esenţială pregătirea şi antrenarea celui care efectuează căutarea informaţiilor. Dacă acesta este bine antrenat, sistemul on-line este rapid, puternic, flexibil şi la costuri reduse; dacă nu este bine antrenat, sistemul on-line este nerelevant, inexact şi scump.

Bibliografie

1. ***, Sisteme de regăsire automată a informaţiilor, Documentaţie Proiect Phare, 1995
2. LANCASTER, W.K., Sisteme de regăsire a informaţiilor, Ed. Wiley, 1979
3. ***, Science Reference and Information Service - Newsletter, mai 1995

GHEORGHE IVAN

Declarații privind activitățile din industria chimică

Initial and annual declarations of its activities will be one of the obligations faced by the chemical industry once the Chemical Weapons Convention enters into force, probably by the end of 1996. The paper presents the main requirements of the Convention concerning declaration regimes for industrial activities.

Convenția privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării și folosirii armelor chimice și distrugerea acestora este primul tratat internațional care prevede măsuri stricte de control al aplicării sale. Regimul de control constă în supravegherea, pe bază de date declarate, a activităților industriale care implică substanțele prevăzute în *Listele* anexă la *Convenție* [1,2], precum și verificarea, prin inspecții internaționale la fața locului, a datelor declarate.

Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice (ANCESIAC) este autoritatea națională responsabilă pentru aplicarea în România a prevederilor *Convenției privind interzicerea armelor chimice.*

În baza legii de aplicare a prevederilor *Convenției*, aflată în prezent în fază de proiect, ANCESIAC va colecta declarațiile agenților economici din industria chimică și va întocmi, pe baza acestora, declarațiile naționale ce urmează a fi transmise *Organizației internaționale pentru Interzicerea Armelor Chimice* (OIAC).

În acest context, industria chimică trebuie să furnizeze autorității naționale informații despre producția, importul și exportul de substanțe cuprinse în *Liste*. În plus, pentru substanțele din *Lista 2* trebuie declarate și activitățile de prelucrare și consum, precum și instalațiile și platformele care execută oricare din aceste operații.

De asemenea, așa cum vom arăta mai departe, trebuie declarate și "alte instalații de producție chimică", și anume acelea care produc așa-numitele "substanțe organice definite".

În principiu, riscul pentru scopurile *Convenției*, asociat unei substanțe, scade de la *Lista 1* la *Lista 3*. Deși substanțele organice necuprinse în *Liste* nu constituie în sine un risc pentru *Convenție*, instalațiile de producere a lor sunt considerate relevante prin potențialul pe care îl au de a produce, în urma unor modificări minime, substanțe toxice de luptă sau precursori ai acestora.

Termenele de declarare către ANCESIAC,

Ing. GHEORGHE IVAN, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

prevăzute în propunerea de proiect de lege, pentru agenţii economici, sunt:

a) declaraţii iniţiale: nu mai târziu de 60 de zile de intrarea în vigoare a legii;

b) începând din anul calendaristic următor, declaraţii anuale:

- până la 1 martie, pentru activităţile desfăşurate în anul precedent;
- până la 1 septembrie, pentru activităţile prevăzute pentru anul următor. Orice modificare a activităţilor planificate, survenită după declarare, va fi adusă la cunoştinţa ANCESIAC cu cel puţin 25 de zile înainte ca aceasta să devină efectivă.

Regimul de declarare a substanţelor din *Lista 1* şi a instalaţiilor de producere a acestora

Substanţele şi clasele de substanţe cuprinse în *Lista 1* sunt substanţe toxice de luptă şi precursori cheie pentru producerea acestora.

În România nu s-au produs şi nu se produc astfel de substanţe în instalaţii industriale. Totuşi, *Convenţia* prevede legitimitatea producerii, dobândirii, deţinerii, transferului şi folosirii substanţelor toxice şi precursorilor din *Lista 1*, în cantităţi strict limitate, în scopuri neinterzise: industriale, agricole, de cercetare, medicale, farmaceutice, de protecţie sau în alte scopuri paşnice.

Cantitatea globală de substanţe din *Lista 1*, obţinute prin sinteză sau dobândite prin transfer, nu poate să depăşească 1 t/an în toată ţara. Persoanele care produc, dobândesc sau folosesc substanţe din *Lista 1* trebuie să ia toate măsurile pentru înregistrarea lor în evidenţe şi depozitarea în deplină siguranţă, în vederea excluderii oricăror posibilităţi de folosire a acestora în alte scopuri decât cele neinterzise.

Pentru scopuri de protecţie, substanţele din *Lista 1* pot fi produse, în cantităţi globale ce nu depăşesc 10 kg/an, într-o singură instalaţie, autorizată de ANCESIAC.

De asemenea, pentru scopuri de cercetare, medicale sau farmaceutice, substanţele din *Lista 1* pot fi produse numai în instalaţii autorizate de ANCESIAC, fără a depăşi, pentru o instalaţie, cantitatea globală de 10 kg/an.

În vederea autorizării, deţinătorii instalaţiilor menţionate vor trebui să transmită autorităţii naţionale (ANCESIAC) declaraţii iniţiale cuprinzând denumirea, amplasamentul şi descrierea tehnică detaliată a instalaţiei. De asemenea, aceştia vor trebui să notifice orice modificări faţă de declaraţia iniţială cu 210 zile înainte ca modificările să devină efective.

Anual, vor trebui declarate activităţile desfăşurate în anul precedent şi activităţile planificate pentru anul următor, inclusiv date privind cantităţile produse şi scopurile în care au fost produse substanţele, cantităţile de precursori utilizate, transferurile către alte instalaţii din ţară şi scopul final în care au fost utilizate substanţele produse etc.

Regimul de declarare a substanţelor din *Lista 2* şi a platformelor şi instalaţiilor industriale ce desfăşoară activităţi legate de acestea.

În *Lista 2* sunt incluse substanţe toxice şi precursori care constituie un risc semnificativ pentru obiectul şi scopul *Convenţiei* şi care, totodată, nu sunt produse în cantităţi mari pentru scopuri comerciale, neinterzise de aceasta.

În cazul substanţelor din *Lista 2*, sunt supuse regimului de control activităţile de producere, prelucrare, consum, import şi export, precum şi instalaţiile care desfăşoară astfel de activităţi.

Declaraţiile iniţiale şi anuale, care urmează să fie transmise la OIAC, vor cuprinde *datele naţionale* cu privire la cantităţile produse, prelucrate şi consumate din fiecare substanţă din *Lista 2*, precum şi o specificaţie cantitativă a *importurilor şi exporturilor*.

De asemenea, se transmit la OIAC declaraţii iniţiale sau anuale pentru *platformele* care cuprind una sau mai multe *instalaţii* ce au produs, în decursul *oricăruia din ultimii trei ani*, sau care se anticipează că vor produce în anul calendaristic următor mai mult de:

- 1 kg/an de BZ (*o*-clorobenzalmalononitril - nr. crt. 3 din *Lista 2*, partea A);
- 100 kg/an din oricare altă substanţă toxică înscrisă în *Lista 2*, partea A (amiton sau PFIB);
- 1 t/an dintr-un precursor înscris în partea B a *Listei 2*.

Pentru a avea posibilitatea verificării datelor transmise de către agenţii economici şi a se putea respecta termenele de declarare la OIAC, în proiectul de lege privind aplicarea *Convenţiei* pragurile de declarare internă, pentru substanţele din *Lista 2*, au fost fixate la 50 % din valorile menţionate mai sus.

Declaraţiile cu privire la platforma indus-

trială vor cuprinde:

a) denumirea platformei şi a proprietarului, societăţii sau întreprinderii care o exploatează;

b) amplasamentul exact, exprimat prin coordonatele geografice, inclusiv adresa poştală;

c) numărul de instalaţii din cadrul platformei care sunt declarate în conformitate cu regimul substanţelor înscrise în *Lista 3*.

Declaraţiile cu privire la o platformă vor cuprinde, de asemenea, pentru fiecare *instalaţie* ce produce substanţe înscrise în *Lista 2*:

a) denumirea instalaţiei şi numele proprietarului, societăţii sau întreprinderii care o exploatează;

b) amplasamentul ei exact în cadrul platformei, inclusiv numărul clădirii sau structurii;

c) principalele activităţi;

d) dacă instalaţia:

- produce, prelucrează sau consumă substanţa din *Lista 2* declarată;
- este specializată numai pentru aceste activităţi sau este multivalentă;
- efectuează alte activităţi privind substanţa declarată, (de exemplu: depozitare, ambalare, etc.);

e) capacitatea de producţie a instalaţiei pentru fiecare substanţă din *Lista 2* declarată.

Declaraţiile cu privire la platformă vor cuprinde şi informaţii cu privire la fiecare substanţă din *Lista 2* care depăşeşte pragul de declarare:

a) denumirea chimică, denumirea uzuală sau comercială utilizată în instalaţie, formula structurală şi numărul din registrul Chemical Abstracts Service;

b) în cazul declaraţiei iniţiale: cantitatea totală de substanţă produsă, prelucrată, consumată, importată şi exportată în cursul fiecăruia din ultimii trei ani precedenţi;

c) în cazul declaraţiilor anuale: cantitatea totală de substanţă produsă, prelucrată, consumată, importată şi exportată de platformă, în cursul anului calendaristic încheiat, respectiv cantitatea totală care se anticipează că va fi produsă, prelucrată sau consumată pe platformă în cursul anului calendaristic următor;

d) scopurile în care a fost (sau va fi) produsă, prelucrată sau consumată substanţa:

- prelucrarea sau consumarea pe platformă, cu specificarea tipurilor de produse;
- vânzarea sau transferul în limitele teritoriului naţional;
- exportul, cu precizarea statelor implicate;
- altele, cu precizarea acestor alte scopuri.

Regimul de declarare a substanţelor din *Lista 3* şi a platformelor şi instalaţiilor industriale ce desfăşoară activităţi legate de acestea

Substanţele din *Lista 3* constituie un risc pentru scopurile *Convenţiei*, putând fi însă produse în cantităţi mari pentru scopuri neinterzise.

Declaraţiile iniţiale şi anuale care urmează să fie transmise OIAC vor cuprinde datele naţionale globale cu privire la cantităţile produse, importate şi exportate din fiecare substanţă din *Lista 3*, precum şi o specificaţie cantitativă a importurilor şi exporturilor pentru fiecare ţară implicată. De menţionat că, la această categorie de substanţe, nu interesează date cu privire la prelucrare şi consum.

Pragul de declarare pentru o substanţă din *Lista 3* este de 30 t/an în cazul declaraţiilor naţionale către OIAC, şi de 20 t/an, conform proiectului legii de aplicare a *Convenţiei*, pentru declaraţiile interne.

Conţinutul declaraţiilor este similar cu cel al declaraţiilor referitoare la substanţele din *Lista 2*, cu precizarea că, în declaraţiile naţionale care se transmit la OIAC, specificaţiile cantitative se vor exprima numai prin intervalele: 20-200 t/an; 200-1.000 t/an; 1.000-10.000 t/an; 10.000-100.000 t/an; peste 100.000 t/an.

Regimul de declarare pentru alte instalaţii de producţie chimică

În sensul *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice*, prin "substanţă organică definită" se înţelege orice substanţă care face parte din clasa compuşilor carbonului, cu excepţia oxizilor şi sulfurilor acestuia şi a carbonaţilor metalici, şi care poate fi identificată prin denumirea chimică, prin formula structurală (dacă este cunoscută) şi prin numărul din registrul Chemical Abstracts Service (dacă este atribuit). Substanţele organice definite care conţin unul din elementele fosfor, sulf sau fluor, denumite, pe scurt, "substanţe PSF", constituie o clasă aparte datorită importanţei lor în obţinerea precursorilor unora dintre cele mai agresive substanţe toxice de luptă.

Platformele industriale care produc substanţe organice definite în cantităţi globale mai mari de 200 t/an, precum şi platformele care cuprind una sau mai multe instalaţii care produc mai mult de 30 t/an fiecare dintr-o substanţă PSF trebuie să fie declarate autorităţii naţionale, care va transmite la OIAC declaraţiile naţionale. Sunt exceptate de la declarare platformele care produc *în exclusivitate* hidrocarburi sau explozivi.

Declaraţiile cu privire la platforme vor cuprinde, în afară de datele de identificare a platformei (denumirea, amplasamentul etc.), numărul de instalaţii din cadrul platformei care produc substanţe PSF.

Declaraţiile platformelor industriale trebuie să cuprindă, de asemenea, date globale despre cantităţile de substanţe organice definite produse, exprimate prin intervalele: <1.000 t/an; 1.000-10.000 t/an; >10.000 t/an.

În cazul substanţelor PSF, intervalele de declarare sunt: <200 t/an; 200-1.000 t/an; 1.000-10.000 t/an; >10.000 t/an.

*

În încheiere, dar nu în ultimul rând, subliniem că exactitatea datelor conţinute în declaraţiile cu privire la substanţe şi instalaţii este de o deosebită importanţă, deoarece în cazul unor suspiciuni exprimate de un stat parte la *Convenţie* asupra corectitudinii declaraţiilor transmise de către România, acesta se poate adresa OIAC pentru efectuarea unor inspecţii la cerere, cu implicaţii deosebite.

De asemenea, respectarea termenelor de transmitere a declaraţiilor către OIAC de către autoritatea naţională, care are doar 30 de zile la dispoziţie pentru primirea, verificarea şi prelucrarea datelor, precum şi pentru întocmirea şi transmiterea declaraţiilor naţionale, impune ca agenţii economici să respecte cu stricteţe termenele de declarare ce vor fi prevăzute în legea de aplicare a prevederilor *Convenţiei*.

Întârzierea transmiterii declaraţiilor de către un agent economic poate determina elaborarea unor declaraţii naţionale incomplete, fapt ce ar putea pune România într-o situaţie delicată.

Pornind de la importanţa îndeplinirii de către România a cerinţelor *Convenţiei* referitoare la declararea la termen a activităţilor industriale, proiectul Legii pentru aplicarea prevederilor *Convenţiei* privind interzicerea armelor chimice propune o serie de sancţiuni. Astfel, constituie infracţiuni sustragerea agenţilor economici de la obligaţia de a transmite declaraţiile conform legii, precum şi întârzierea cu peste 30 de zile a transmiterii acestora. Transmiterea declaraţiilor cu o întârziere de până la 30 de zile precum şi transmiterea de date incomplete, în măsura în care fapta nu este considerată potrivit legii, infracţiune, constituie contravenţie şi se sancţionează cu amendă, atât pentru persoana fizică responsabilă, cât şi pentru persoana juridică.

*

Între 20 februarie şi 5 martie 1996, ANCESIAC organizează un exerciţiu naţional de transmitere a declaraţiilor, la care vor participa circa 10 societăţi comerciale din industria chimică şi petrochimică. Rezultatele acestuia vor fi dezbătute în cadrul unui seminar naţional, care va analiza şi stabili canalele cele mai eficiente de transmitere a declaraţiilor de la agenţii economici spre ANCESIAC, având în vedere atât posibilităţile tehnice, cât şi necesitatea de protejare a informaţiilor comerciale confidenţiale.

Bibliografie

1. *Convenţia privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării şi folosirii armelor chimice şi distrugerea acestora*, Monitorul Oficial al României, partea I, anul **VI**, Nr. 356-356 bis, 22.12.1994
2. DOGARU, Ş., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 1, 1996

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici - VI

Asupra rolului compuşilor eterici în procesul formării structurilor chimice, care stau la baza edificării biosistemelor, s-ar putea ca cel mai important element să-l constituie necesitatea evoluţiei filogenetice a conceptului de legătură eterică. Desigur că o asemenea discuţie ar fi în general, foarte interesantă. Totuşi, precizia unei anumite exemplificări ar fi de dorit şi ar putea sugera unele concluzii cât de cât consistente. În acest sens credem că o linie utilă de discuţie o reprezintă recursul la un anumit fel de structură eterică asupra căreia am insistat în numerele anterioare. Este vorba despre structurile furanice şi tetrahidrofuranice a căror formare este deosebit de interesantă. Aşa cum s-a putut observa din cele prezentate până acum [1], formarea acestor structuri a urmat căi de sinteză care au angajat rute metabolice predominant izoprenice, din care însă nu au lipsit nici procese caracteristice metabolismului glucidic, aşa cum au fost PRA (procesele retroaldolice). Dacă însă vom face un recurs la cunoştinţele elementare de chimie organică vom fi obligaţi să considerăm între metodele de preparare a compuşilor furanici (furfurol, hidroxi-metil-furfurol etc.) procesele deshidratante ciclizante prin care, pentozele, hexozele, acizii hexanici etc. ajung la formarea acestor compuşi. Partea foarte interesantă a acestui grup de metode pentru prepararea derivaţilor furanici o constituie faptul că punctul de plecare, materia primă, a acestor sinteze o constituie produşii naturali cu o răspândire foarte mare în structura biosistemelor (în special vegetale). Acest fapt ridică, în mod natural, problema de logică de ce acest proces atât de caracteristic chimiei organice nu se regăseşte în cadrul proceselor biochimice, sau în orice caz de ce nu într-o proporţie foarte mare, odată ce materia prima există iar condiţiile de reacţie nu ar fi imposibil de realizat prin mijloacele biochimismului curent (adică pe cale enzimatică). Răspunsul unei asemenea întrebări nu poate fi găsit decât prin considerarea atentă a proprietăţilor acestor derivaţi furanici ca şi a eventualului rol pe care ei ar putea să-l joace în structura şi evoluţia biosistemelor Din considerarea unui număr foarte mare de compuşi organici de origine biogenă se remarcă faptul că structurile furanice izolate (în cadrul unor structuri chimice, mai complicate) sunt foarte rare. Acest fapt sugerează concluzia că asemenea structuri au o utilitate deosebit de limitată în cadrul elementelor stucturale de edificare a biosistemelor. În aceste condiţii contradicţia dintre abundenţa surselor de materie primă şi raritatea produsului de reacţie ar putea să devină un fapt pe deplin explicabil. Cu toate acestea, deşi extrem de rar, în natură apar totuşi unii derivaţi furanici cu nuclee izolate şi relativ slab substituite. Un asemenea caz este acela al alcoolului furfurilic (dar nu numai al lui) care este prezentat în figura 1. Alcoolul furfurilic -compusul (1)- este găsit, printre altele, în uleiul eteric de Eugenia caryophyllata. După cum se poate observa din figura 1, el poate lua naştere dintr-un număr de cel puţin patru compuşi care sunt toţi, aşa cum se poate observa cu uşurinţă, derivaţi ai zaharurilor. O primă posibilitate de formare ar fi prin deshidratarea penta hidroxi-n-pentanului. Desigur acest proces, care aparent decurge prin eliminarea concomitentă a trei molecule de apă, ar decurge în realitate cel puţin în două etape. Într-o primă etapă ar avea loc eliminarea ciclizantă a unei molecule de apă între grupările -OH alcoolice din poziţiile 1 şi 4, cu închiderea consecu-tivă a ciclului furanic. În cea de-a doua etapă ar urma să fie eliminate celelalte două molecule de apă înte grupările -OH alcoolice din poziţiile 2 şi 3 şi atomii de hidrogen din poziţiile 1 şi respectiv 4, cu formarea consecutivă a celor două legături duble, ceea ce ar avea ca rezultat desăvârşirea formării α-hidroximetil-furanului. Aşa cum se poate observa cu uşurinţă din figura 1, formarea penta-hidroxi-*n*-pentanului poate avea loc şi prin decarboxilarea acidului carboxilic respectiv, un compus nu numai prezent în mulţi compuşi naturali dar în egală măsură şi accesibil biosistemelor printr-un proces oxidativ la nivelul grupării aldehidice a aldohexozelor (compuşi cu o răspândire greu de caracterizat altfel decât sufocantă). Asupra conversiei decarboxilative şi deshidratante a hexozelor în compusul în cauza (i.e. compusul furamic) nu este necesar să mai insistăm, figura 1 furnizând suficiente elemente lămuritoatre. Ceva mai interesantă ar putea fi conversia hexozelor la acest compus, prin faptul că ar comporta un proces decarbonilant. Trebuie spus însă că atât convesia hexozelor cât şi a produşilor lor carboxilici de oxidare se face prin intermediul derivaţilor aldehidici şi respectiv carboxilici corespunzători, scindarea CO_2 sau CO având loc abia într-o ultimă etapă. În fine un fapt interesant în privinţa pentahidroxi-*n*-pentanului, îl constituie posibilitatea sa de a trece într-o 2 dezoxi-pentoză prin eliminarea unei molecule de apă (marcată în figura 1 prin asterisc) între gruparea alcoolică -OH de la atomul de carbon numărul 2 (gruparea -OH alcoolică marcată în figura 1 prin asterisc) şi un atom de hidrogen al atomului de carbon numărul 1.

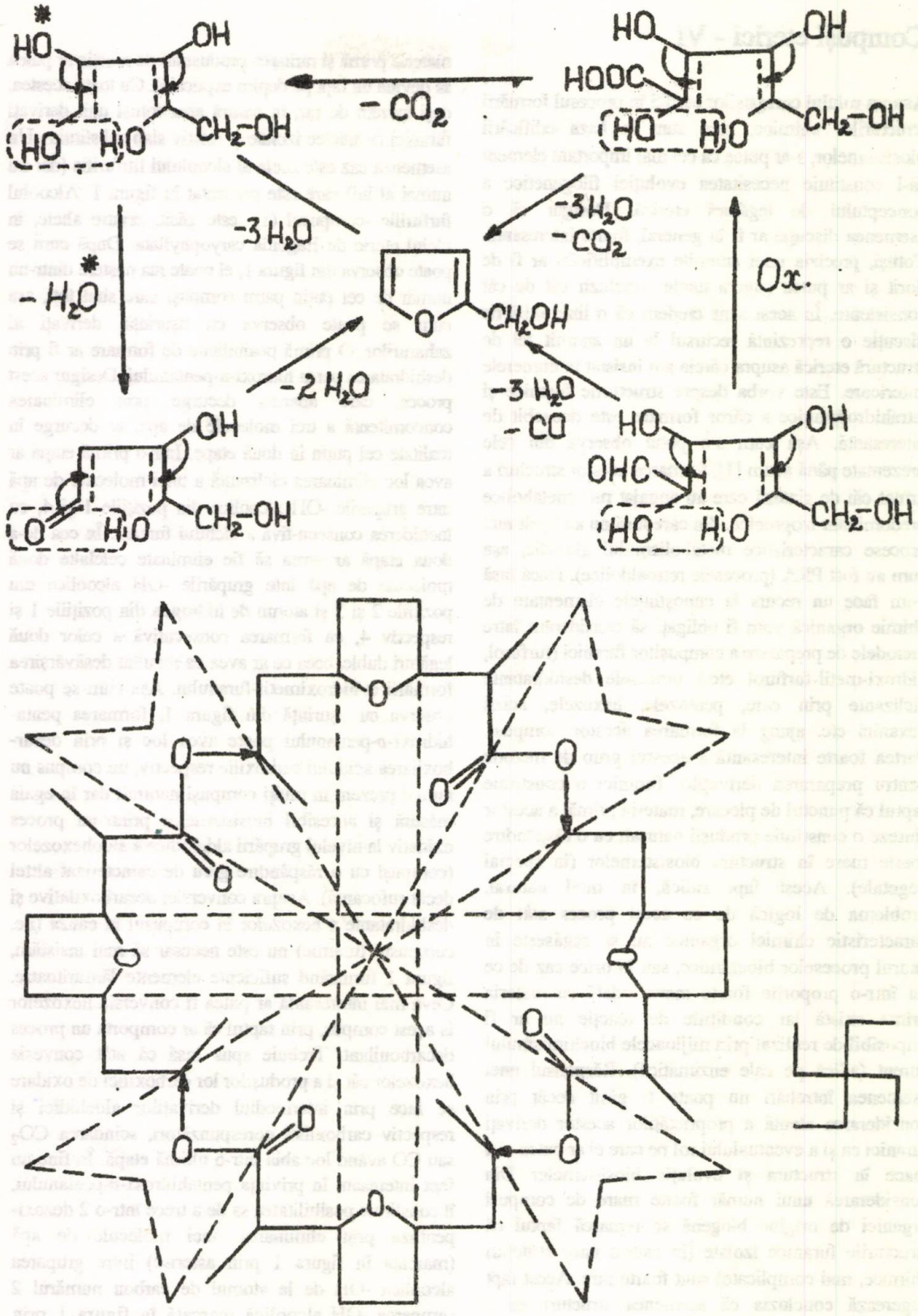

HO
OH
HO
O
CH2-OH
- CO2
HOOC
-3 H2O
- CO2
-3 H2O
-2 H2O
-3 H2O
- CO
Ox.
- H2O
OHC
O
CH2OH

Fig. 1

O asemenea eliminare ar avea ca rezultat formarea unui enol a cărui izomerizare ar duce imediat la respectiva 2-dezoxi-pentoză. De fapt însă foarte interesantă în sine, rămâne tocmai posibilitatea 2-dezoxi-pentozei de a se deshidrata prin eliminarea a două molecule de apă şi formare α-hidroximetil-furanului. Acest fapt este de o importanţă cu totul excepţională deoarece aceste 2-dezoxi-pentoze sunt elemente indispensabile ale structurii acizilor dezoxiribonucleici, prezenţi în nucleele tuturor celulelor. Prezenţa compusului furanic în uleiul eteric face foarte posibilă producerea unor procese oxidative ca şi pe a celor decarboxilative sau decarbonilante despre care am amintit anterior. Producerea unor asemenea procese deshidratante de ciclizare furanică par să aibă loc şi în alte circumstanţe metabolice. O situaţie de acest gen se întâlneşte şi în Giberella fujikuroi, care formează şi ea un un derivat furanic de tipul celui discutat anterior. Considerând posibilitatea unor taxoni de a forma aceşti compuşi pe căile arătate, şi având în vedere raritatea acestei manevre sintetice credem că singura încheiere în privinţa acestora în natură nu este incapacitatea de sinteză ci mai ales lipsa mobilului acestei sinteze. În treacăt fie zis dacă o asemenea cale de sinteză s-ar activa în raport cu unul dintre aceşti compuşi (să zicem 2-dezoxi pentozele, de exemplu) consecinţa ar fi un mare dezechilibru metabolic având consecinţe deosebit de drastice asupra evoluţiei catabolice a acestor compuşi. Cu alte cuvinte, scăpat de sub control, procesul ar putea deveni distrugător (de fapt autodistrugător). Acest proces ar putea avea consecinţe grave datorită unor cauze dintre care două ar fi mai importante. Este vorba în primul rând de un potenţial intrinsec de agresiune rezultat din structura şi proprietăţile furanului şi ale derivaţilor săi. Să considerăm, de exemplu, una din cele mai banale (dar şi caracteristice) reacţii ale furfurolului şi anume rezinificarea. Dincolo de mecanismul acestui proces, care în linii mari este cunoscut, dar care nu poate fi descris în mod minuţios niciodată, apare aspectul dezastrului pe care l-ar produce într-o celulă (fie ea şi vegetală) acumularea unor asemenea depozite care din păcate nu sunt în întregime inerte. Să mai adăugăm faptul că formarea unor asemenea depozite de rezinificare ar putea să se producă, să zicem, în interiorul sau la periferia unui organit. Acest fapt ar însemna, în fond, scoaterea din funcţiune a respectivului organit şi chiar transformarea lui într-un centru persistent de intoxicaţie celulară (căci materiile humice formate prin rezinificare au o toxicitate suficientă pentru acest mediu sensibil care este interiorul celulei). În fine, cel de-al doilea motiv pentru care formarea furanului ar fi periculoasă, este tocmai uşurinţa formării sale şi nu din compuşi rari ci din compuşi extrem de frecvenţi şi cu implicaţii uriaşe pentru metabolism. Să considerăm pentru exemplificare, dintre combinaţiile considerate în schema biogenezei alcolului furfurilic, numai două categorii de compuşi, adică aldo-hexozele şi 2-dezoxi-pentozele. În aceste condiţii se poate foarte uşor înţelege că deturnarea hexozelor, baza părţii energetice a metabolismului şi totodată a structurării celulelor vegetale (celuloze, hemiceluloze etc), ar avea drept consecinţă un adevărat dezastru al cărui punct de origine ar fi tocmai cantitatea mare a acestor aldohexoze în biosisteme. Odată amorsat, procesul ar deveni incontrolabil şi la scurtă vreme de la pornirea sa ar surveni epuizarea biosistemului prin colaps energetic sau mecanic (pereţii celulari devenind structuri casante şi nefuncţionale în absenţa polimerilor superiori aldo-hexozici şi chiar aldo-pentozici). Nu mai puţin tragică ar fi situaţia antrenării 2-dezoxi-pentozelor într-un asemenea proces secundar. Aceasta ar crea bazele epuizării rapide a materialului pentozic primar al sintezei ADN sau chiar ar putea induce printr-un efect de sorb catabolizarea excesivă a acestora până la epuizare. Este de la sine înţeles că asemenea perspective impune cu necesitate stringentă biosistemelor obligaţia unui foarte sever control al formării acestor derivaţi furanici. În acest sens nu ar fi lipsit de interes faptul că alcoolul furfurilic se formează în uleiul eteric al plantei, adică după ce a părăsit biosistemul căruia ar putea să-i fie foarte nociv. Este poate momentul să remarcăm încă o dată felul în care biosistemele exercită o cenzură severă asupra proprietăţilor chimice ale compuşilor, permiţând manifestarea numai a acelor proprietăţi care sunt avantajoase. Şi poate că nu ar fi lipsit de interes faptul că încă o dată asistăm la o manieră de acţiune anticipativă, ceea ce ridică problema productivităţii ca o caracteristică fundamentală a biosistemelor. Astfel, pentru a nu ajunge la dezastrul procesului de rezinificare a furfurolului, biosistemul acţionează interdictiv asupra formării sale prin blocarea la nivelul proprietăţilor chimice ale derivaţilor polihidroxilici tocmai ai reacţiei celei mai caracteristice: deshidratarea ciclizantă furanică. Exprimând ceva mai plastic situaţia am putea spune că biosistemul, în cursul unei căi metabolice, acţionează în amonte în raport cu punctul sensibil pe care intenţionează să îl protejeze. Să mai adăugăm că protecţia nu ar mai fi efectivă dacă ar surveni mai târziu? În acest fel biosistemul îşi asigură un avans de cel puţin o etapă înaintea eventualei catastrofe. Înainte de a trece la prezentarea altor tipuri de compuşi eterici (în speţă din clasa derivaţilor furanici) vom face o scurtă prezentare a

unei foarte intersante categorii de asemenea derivaţi care prezintă o particularitate structurală foarte accentuată în raport cu acei compuşi discutaţi până în prezent. Este vorba de familia nonactinei, de asemenea prezentată în figura 1. Această familie, conţinând cel puţin un număr de 4 membri [2]: nonactină, monactină, dinactină şi trinactină, formează de fapt o serie omoloagă cu raţia CH_2 aşa cum reiese din formulele acestor compuşi, respectiv: $C_{40}H_{64}O_{12}$; $C_{41}H_{66}O_{12}$; $C_{42}H_{68}O_{12}$ şi $C_{43}H_{70}O_{12}$. Un amănunt de asemenea interesant asupra căruia am insistat şi în cazul altor serii omoloage este diferenţa deosebit de mare dintre primul termen al seriei (capul de serie) şi următorii termeni. Această diferenţă se manifestă la un moment dat în privinţa unui parametru (de cele mai multe ori fizic, deşi nici manifestările chimice nu sunt excluse de la această regulă a distanţei dintre capul şi corpul seriei). În cazul de faţă constanta fizică prin care se ilustrează legea este punctul de topire pentru care seria valorilor este 148, 63, 66 şi 68. În privinţa structurii acestui compus este remarcabil faptul că el este un poliester ciclic format prin policondensarea (în cazul nonactinei) unui hidroxid acid. Compusul este un ciclo homopolimer, în timp ce omologii superiori sunt derivaţi heteropolimerici. Edificarea acestei structuri se realizează prin stabilirea unor legături eterice (L_{EST}) succesive (adică în acelaşi sens). Pentru a marca sensul procesului acilant în figura 1 valenţa de la carboxil spre radicalul alchilic a fost reprezentată printr-o săgeată care înţeapă (acilează) acest radical. Aşa cum se poate observa compusul mai conţine şi legături eterice (L_{ET}) datorită cărora se realizează cele 4 structuri tetrahidrofuranice. Din examinarea structurii acestui compus reiese un prim aspect pe care îl apreciem ca deosebit de interesant şi anume existenţa unei simetrii de gradul 4 manifestată prin dispunerea elementelor componente după braţele unor cruci. Astfel, există o cruce etero-furanică, o cruce esterică şi două cruci metilice. Desigur, pe unele am putut să le reprezentăm, în timp ce la altele (cum ar fi crucile metilice) am renunţat pentru a nu încărca desenul cu prea multe elemente auxiliare. Toate aceste cruci au ca punct de intersecţie un centru de simetrie şi ar corespunde (spre deosebire de cruci care au pe braţele lor elementele materiale ale unor structuri chimice) unui punct care ar putea să fie vacuum. Cu alte cuvinte am putea spune că toate aceste elemente strucurale privesc spre acest punct, să zicem, deocamdată, gol. Înainte de a continua analiza acestei situaţii ar fi util să facem o scurtă revenire la această simetrie de gradul 4 şi anume la elementul mobil al acestei structuri adică L_{EST}. Considerând sensul realizării acestei L_{EST} vom observa că pentru structura compusului decurge o consecinţă deosebită şi anume această structură dobândeşte datorită sensului acestei L_{EST} (dar nu numai datorită ei) un caracter de simetrie de rotaţie adică de tipul zvasticii. Din acest punct de vedere amplasarea acestui compus în cadrul matabolismului ternar (C, H, O) ca şi folosirea legăturii esterice în locul celei peptidice se constituie în dovezi puternice ale apartenenţei acestui compus la un stadiu foarte incipient al evoluţiei acestei clase de compuşi. Aşa cum arătam L_{EST} precede L_P (legătura peptidică) şi există chiar compuşi intermediari în care cele două tipuri de legături coexistă [3]. În fine, privind în perspectiva evoluţiei aşa cum acest compus ternar este rudimentar tocmai prin identitatea monomerilor, ciclopeptidele apar ca mai evoluate nu numai prin caracterul lor cuaternar (C, H, O, N) dar şi prin scăderea continuă a gradului lor de simetrie. Cele mai rudimentare se formează din repetarea unei structuri peptidice, în timp ce acele ciclopeptide pe care le putem considera superioare sunt cu adevărat structuri ciclo-hetero-polimere. Este necesar să facem precizarea că am făcut această discuţie comparativă tocmai pornindu-se de la un element fiziologic esenţial i.e. rolul antibiotic al acestor compuşi care sunt de fapt ceea ce cunoştem sub numele de antibiotice. Nu este lipsit de interes nici faptul că în cadrul acestei familii a nonactinei asistăm la încercări foarte modeste de alternare a stării homo-polimerice, hetero-polimerismul tinzând să fie instaurat prin variaţia structurii radicalilor (etil în loc de metil). Şi este foarte bine să sesizăm că acum la acest nivel biosistemul tinde să instituie instalarea unei diferenţe între funcţiune (catena principală) şi radical (catena laterală). În cele din urmă aceste diferenţe vor deveni în cazul peptidelor deosebit de vizibile iar în această situaţie putem spune că asistăm la apogeul separaţiei dintre funcţiune şi radical (regula secvenţialităţii radicalilor fiind în mod absolut diferenţa şi nu identitatea). Ceva mai mult, în condiţiile în care vom considera anumiţi compuşi naturali polipeptidici, se va constata că unii homopolimeri peptidici (faloidina) sunt otrăvuri dintre cele mai violente cu toate că aminoacidul monomer este utilizat în structura părţii homopolimere peptidice a unor cofactori (acizi folici). În fine, revenind la structura atât de simetrică a nonactinei este imposibil să nu fim tentaţi de comparaţia cu un compus cuaternar foarte răspândit în natură - structura porfirinică în care, de asemenea, există patru heterocicluri de 5 cu heteroatom centrat. În acest punct devine încă şi mai evidentă analogia prin sugestia pe care o receptăm în legătură cu

posibilul rol al atomilor de oxigen eterici. Am putea spune că, prin analogie cu hemul, acel punct central (centrul de simetrie) nu este un punct vid spre care privesc anumite funcţii organice fără perspectiva interacţiunii. În acel punct, ar trebui (în virtutea analogiei de mai sus) să existe o particulă receptoare a reactivităţii reziduale a celor patru L_{ET} şi patru L_{EST}. Studierea rolului fiziologic al grupului nonactinei a dus la confirmarea acestei presupuneri (care de fapt nu fusese făcută atunci când ea se confirma). În acel punct central se plasează un cation alcalin pentru care molecula nonactinei constituie un înveliş solvatant. În acest fel apare un compus de solvatare a cationului numit kriptal şi care se substituie apei din sfera de hidratare a cationului alcalin căruia îi conferă un exterior alifatic hidrofob, astfel încât din solubil în apă cationul devine insolubil dar solubil în lipide, putând fi astfel translocat prin medii lipidice. Ajunşi în acest punct al paralelei cu structura porfirinică vom observa un număr de caracteristici individuale ale celor două sisteme care se constituie în diferenţe deosebit de caracteristice.

1. În timp ce în cazul porfirinelor legătura dintre heterocicluri este realizată printr-o grupare CH (iniţial CH_2) în cazul nonactimei legătura se face printr-o catenă destul de lungă al cărui punct de încheiere este constituit de L_{LEST}. Acest fel de legare a unităţilor este mai labil şi desigur mai rudimentar căci el dovedeşte neputinţa biosistemului de a pune în locul L_{LEST} o covalenţă (să nu uităm însă că L_{LEST} mai are şi un alt rol, acela de grupare solvatată, de aici nesaturarea heterociclului).

2. În timp ce structura porfirinică este coplanară, structura nonactimei este, datorită celor patru catene de legătură lungi, una pliată, care permite amplasarea celor patru oxigeni furano-eterici la cei patru poli ai sferei de solvatare a cationului alcalin.

3. Această structură spaţială desparte definitiv nonactina de posibilitatea trecerii sale spre o structură de tip aromatic. Să remarcăm în acest sens că penta-heterociclurile nonactinei sunt perhidrogenate, în timp ce acelea ale porfirinei sunt total dehidrogenate.

4. În cazul nonactrinei se produce o combinare prin solvatare, în timp ce în cazul porfirinic are loc o combinaţie prin legături chimice (şi încă foarte specific distribuite în spaţiu, situaţie faţă de care nonactina oferă tabloul unor legături absolut simetrice nediferenţiate şi deci cu un potenţial informaţional intrinsec evident inferior).

5. În fine, ca un corolar al tuturor acestor diferenţe, să facem observaţia că hemul este doar o parte a întregului compus căruia îi este ataşată o a doua entitate (proteică) prin care acesta se dovedeşte capabil de realizarea unui spectru destul de larg de activităţi catalitice (nonactina neavând asemenea posibilităţi superioare).

6. În timp ce în cazul hemului se cunoaşte o adevărată evoluţie în funcţie de partenerul central al chelatizării (evoluţie care se întinde în lungul unor perioade foarte mari şi traversând genuri, specii şi familii în secvenţialismul lor ascendent) în cazul nonactinei evoluţia în raport cu partenerul de "reacţie" -cationul, practic nu există. Despre evoluţia cu o eventuală parte proteică în contrapartidă, nici nu se pune problema (nonactina nici măcar neajungând la apartenenţa la metabolismul cuaternar).

7. Din punct de vedere al simetriei nonactina este o zvastică perfectă şi din acest motiv evoluţia ei este încheiată în timp ce porfirina hemică este o zvastică deformată intenţionat şi din cauza acestei asimetrii ea nu numai că evoluează dar totodată are şi un potenţial infomaţional superior.

Asupra acestui ultim punct se impune precizarea că evoluţia biomoleculelor (aşa cum o dovedeşte şi acest caz) se face în lungul unui ax de alterare progresivă a simetriei, cei mai expresivi compuşi fiind cei mai asimetrici. Principiul se aplică atât structurilor lineare cât şi celor ciclice aşa cum am arătat deja. Desigur, s-ar putea ridica problema caracterului util sau din contră inutil, al acestui efort de surprindere a regulilor de evoluţie a biomoleculelor, putând exista chiar tentaţia (din partea unor spirite mai pragmatice) de a considera că acest demers de cercetare ar constitui o curiozitate de lux, iar la capătul acestui efort nu s-ar putea întrevede absolut nici o finalitate practică. Dincolo de necesitatea cunoaşterii în sine, de dragul cunoaşterii, trebuie precizat faptul că, poate contrar aşteptărilor, aceste cunoştinţe au o aplicabilitate cu mult mai mare decât se poate bănui. În această privinţă este suficient să avem în vedere imensa mobilizare de fonduri şi cercetători pentru realizarea unor medicamente puternic eficiente în anumite maladii. Trebuie să se recunoască în mod sincer faptul că realizarea acestor molecule s-a făcut de multe ori cu preţul unei munci enorme şi epuizante care a trecut prin sinteza a foarte mulţi compuşi inactivi chiar şi în situaţiile în care existau speranţe de succes. O asemenea situaţie nu a putut fi altceva decât rezultatul lipsei unor cunoştinţe sistematice asupra evoluţiei biomoleculelor. În momentul de faţă când biotehnologii de mare fineţe tind spre organizarea producţiei de substanţe foarte active, mai mult ca oricând concepţia asupra structurii acestora ca şi cunoaşterea eventualei lor compatibilităţi cu biosistemele sintetizatoare trebuie să aibă o deosebită profunzime şi să fie pe deplin fundamentată pe legile evoluţiei. Din această perspectivă cele mai teoretice investigaţii ale biotehnologiei nu

vor fi altceva decât instrumentele imediate ale realizării unor biotehnici de imediată utilitate practică. Pentru realizarea unor asemenea biotehnologii însă este necesară o foarte bună cunoaştere a legilor structurării compuşilor organici folosiţi de biosisteme în procesul autostructurării lor, dar în egală măsură este necesară şi cunoaşterea căilor metabolice de autoprotecţie contra unor xenobiotice (mai ales a celor formate din compuşi de origine biogenă). Un asemenea caz îl constituie tocmai unul dintre compuşii discutaţi, furfurolul, a cărui fabricaţie şi prelucrare se lovesc de multe ori tocmai de toxicitatea sa foarte ridicată, fiind necesare în aceste condiţii măsuri deosebit de costisitoare pentru eliminarea acestui inconvenient. Problema, deşi ieşită pe poarta fabricilor care ţin de industria chimică organică, revine totuşi biotehnologiei în virtutea faptului că acest compus are totuşi suficienţi derivaţi naturali pentru a se putea încerca tratarea lui şi ca un potenţial subiect de bioconversie. În acest sens, dată fiind toxicitatea sa, apare problema găsirii modului în care furfurolul să fie obligat să urmeze nu calea eliminării ca atare (din organism), ci calea rămânerii în organism în scopul reconversiei sale.

Am folosit în mod special termenul reconversie şi nu conversie sau bioconversie deoarece avem convingerea că procesul optim în această situaţie ar fi conversia retrociclizantă. Desigur această soluţie (altfel destul de atrăgătoare) nu poate intra în discuţie decât în condiţiile utilizării unui taxon adecvat în postura agentului de bioconversie. Este vorba nu numai de taxon dar totodată şi de condiţiile care să facă posibilă practicarea acestei căi metabolice pe care la prima vedere am fi tentaţi să o socotim nenaturală. Din fericire însă aceste posibilităţi există din ambele puncte de vedere (Taxon şi condiţiunile reconversiei). Chestiunea compuşilor eterici ridică însă multe asemenea probleme a căror examinare se va face.

M. ZAMFIR

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **46**, nr. 2, p.1037, 1955
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim.(Bucureşti), **44**, nr. 2, p. 76, 1993
3. BODEA, C., Biochimie Vegetală, I, Ed. Academiei RPR, 1964, p. 274

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PARTENERUL IDEAL

OIL TERMINAL S.A.

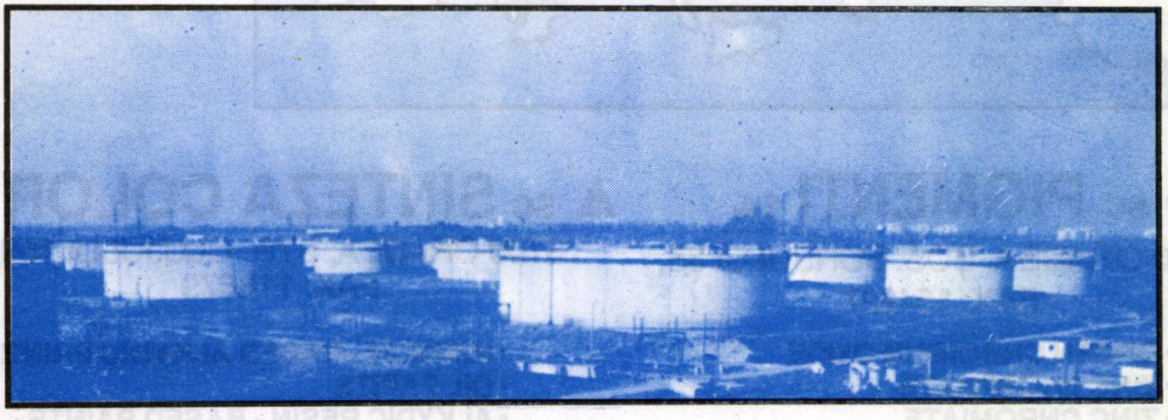
TERMINAL CONSTANTA

Str. Caraiman nr.2 , 8700 Constanţa ROMÂNIA
telefon: 041-664370 telex: 041-616083
telex: 14210 R.C. J/13/512/1991

☛ O firmă de importanţă mare pe raza municipiului Constanţa, un partener ideal la care pot apela agenţii economici din ţară şi străinătate în vederea importului de ţiţei şi exportului de produse petroliere

☛ OIL TERMINAL lucrează non-stop efectuând activităţi de prestări de servicii şi operaţiuni privind primirea, descărcarea, depozitarea şi condiţionarea produselor petroliere, petrochimice şi chimice şi alte produse chimice lichide

☛ OIL TERMINAL execută analize fizico-chimice ale produselor petroliere în laboratoarele proprii



ROMANIA;
3700 ORADEA;
ȘOS. BORȘULUI 35

SINTEZA® SA

TEL: 059/140130
TELEX: 34377
FAX: 162224

THROUGH ITS BRANCHES EXPORTS PROPER PRODUCTS ALL OVER THE WORLD

■ SC SINTOR SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 163873

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE
- MALATHION
- DIMETHOATE
- ALKYL HALIDES
- FLOTATION COLLECTORS

■ SC CHIMPROD SA

3700 ORADEA, STR. CHIMIEI 3-5,
FAX: 163933

- SALICYLIC ACID
- ACETYLSALICYLIC ACID
- BENZOIC ACID
- SODIUM BENZOATE

COUNTRIES FROM OTHER CONTINENTS

- ■ Korea
- ■ Singapore
- ■ Hong Kong
- ■ Vietnam
- ■ Indonezia
- ■ ● USA
- ■ Thailand
- ■ Jordan
- ●▲ Egypt
- ● Japan
- ▲ Libia

● SC PIGMENTI SA

3700 ORADEA, ȘOS. BORȘULUI 35,
FAX: 154827

- GREEN CHROMIUM OXIDE
- ZINC PHOSPHATE
- ZINC CHROMIATE
- BARIUM CHROMIATE
- ANTICORROSIVE IRON OXIDES
- STABILIZERS FOR PLASTICS INDUSTRY

▲ SC SINTEZA COLOR SA

3700 ORADEA, STR. CLUJULUI 159,
FAX: 118679

- MINIMUM - BASED ALKYDIC PRIMERS
- OIL PAINTS
- ALKYDIC RESIN - BASED PAINTS

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS KÖZPONTI

JOINT VENTURES :

OLTGROUP S.R.L.: PVC granule pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-68/151951
Telex: 48271; 48272

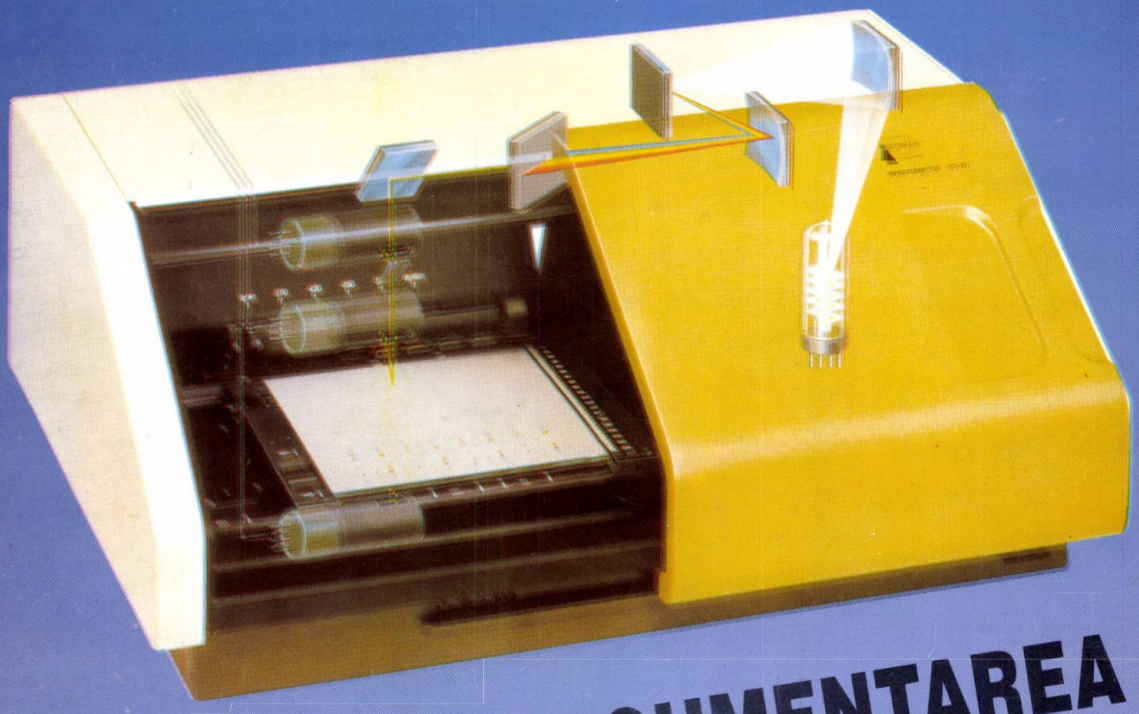
OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

Nou

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

NOU NOU NOU NOU NOU

DESAGA DENSITOMETRU CD 60



ANALIZAREA, DOCUMENTAREA CROMATOGRAMELOR ÎN STRAT SUBȚIRE ȘI GEL ELECTROFOREZELOR

- *Determinări in reflexie, transmisie, absorbţie şi fluorescenţă*
- *Domeniu spectral 200-700 nm*
- *Monocromator cu 1200 linii/mm*
- *Viteză liniară*
  - *20 mm/s rezoluţie max. 50 µm*
  - *10 mm/s rezoluţie max. 25 µm*
- *Dimensiune max. a plăcii: 265x200x3 mm*
- *Surse de lumină:*
  lămpi deuteriu, wolfram-halogen, mercur
- *Software pentru operare şi colectare date*
- *Analiză cantitativă, calibrare*
- *Înregistrarea spectrului, confirmarea calităţii*
- *Corecţie a fundalului*
- *Determinări simultane la multiple lungimi de undă*
- *Imagini tridimensionale*

APR 2 9 1996

Distribuitor: **ABL&E Instruments and Accessories**
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446
FF8 000000 039989

martie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (3) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

3 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECŢIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

JOINT VENTURES :

OLTGROUP S.R.L.: PVC granule pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

Nou

PVC granule

Ambalaje COEx de 11 și 51

Ambalaje COEx pentru pesticide

Profile din PVC pentru uși și ferestre

Panouri din PVC pentru construcții

Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

NOU NOU NOU NOU NOU

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS KÖZPONT ÉS MŰSZAKI

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

martie 1996
vol. 47, pag. 209-304
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (3) 209 - 304 (1996)
ISSN 0034-7752

3

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, IOSIF RĂDULEȚ, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

GEORGETA POPESCU	213-219	EUGEN ANGELESCU (1896-1968) - creator de școală, om de știință și cultură
A.I. DRAGOMIRESCU, LIVIA CRIȘAN, S. BALLIU și I. ANGHELACHE	220-230	Aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților de curgere ale motorinelor auto
I. BOLOCAN, EUGENIA CUIBAN și F. CUIBAN	231-237	Piroliza etanului și propanului cu adaos de petrol
T. LASZLO	238-243	Compararea formelor electrice ale unor derivați indolici – concurenți ai serotoninei
ANDREEA STĂNCIUC și C. DRĂGHICI	244-248	N-Izopropilanilina
C. VLASE, C. ONISCU și P. TĂLPĂLARU	249-253	Modelarea procesului de acilare a amoxicilinei cu sulbactama
MIRELA IONIȚĂ-MÂNZATU, RODICA ARIZAN, V. IONIȚĂ-MÂNZATU și M.DRĂGHICI	254-259	Influența soluțiilor apoase tratate în câmp magnetic asupra biosintezei acidului citric
G. NECHIFOR, B.G. ALBU, DANIELA RAȚĂ și GEORGETA POPESCU	260-264	Membrane în procesele de separare. VII. Îndepărtarea compușilor organici din soluții apoase
I. SIMINICEANU, C. PETRILA și CAMELIA GHERMAN	265-269	Determinarea factorului de accelerare la absorbția gazelor în solvenți chimici
VERONICA POPESCU, LUANA MĂRĂCINE, N. SPĂTARU și P. COBIANU	270-276	Caracterizarea unor structuri electrolit-izolator-semiconductor în vederea utilizării lor în dispozitive ISFET
A. DOBROVICESCU	277-283	Influența condițiilor de funcționare asupra instalației de refrigerare de tip Claude
L. PALAGHIAN și I. BÎRSAN	284-287	Influența unor factori metalurgici asupra proceselor electrochimice și a rezistenței la solicitări variabile în mediu coroziv a unui oțel slab aliat
RODICA MANDEAL	288-292	Dezvoltarea bazelor de date accesibile on-line
C. ȚURCANU	293-296	Convenția privind interzicerea armelor chimice. Inspecții internaționale în industria chimică
		Scurte comunicări
MARIA APOSTOLESCU, Ș. IVĂȘCAN, F.BANDRABUR și N.APOSTOLESCU	297-298	Cercetări privind obținerea carbonatului de litiu pur

CONTENTS

GEORGETA POPESCU
Eugen Angelescu (1896-1968), a School Founder, Schientist and Highly Cultivated Man 213
A.I. DRAGOMIRESCU, LIVIA CRIŞAN, S. BALLIU, I. ANGHELACHE
Additives Used as Cold Flow Improvers for the Cars Diesel Fuels 220
I. BOLOCAN, EUGENIA CUIBAN, F. CUIBAN
Ethane and Propane Pyrolysis with Kerosene Addition 231
L. TARKO
Electric Forms Comparison for Some Indole Derivatives - Serotonin Competitors 238
ANDREEA STANCIUC, C. DRĂGHICI
N-Isopropylaniline 244
C. VLASE, C. ONISCU, P. TĂLPĂLARU
Modelling the Process of Amoxycillin Accylation with sulbactam 249
MIRELA IONIŢĂ-MÂNZATU, RODICA ARIZAN, V. IONIŢĂ-MÂNZATU, M.DRĂGHICI
The Influence of Magnetic Field-Treated Aqueous Solutions upon the Citric Acid Biosynthesis 254
G. NECHIFOR, B.G. ALBU, DANIELA RAŢĂ, GEORGETA POPESCU
Membranes in the Separation Processes. VII. Organic Compounds Removal from the Aqueous Solutions 260
I. SIMINICEANU, C. PETRILA, CAMELIA GHERMAN
Acceleration Factor Determination for Gas Adsorption in Chemical Solvents 265
VERONICA POPESCU, LUANA MĂRĂCINE, N. SPĂTARU, P. COBIANU
Characterization of Some Electrolyte-Insulator-Semiconductor Structures for Their Utilization in ISFET Devices 270
A. DOBROVICESCU
Operating Conditions Influence upon the Claude-Type Refrigeration Unit 277
L. PALAGHIAN, I. BÂRSAN
Influence of Some Metallurgical Factors upon the Electrochemical Processes and upon the Low-Alloy Steels Resistance to Variable Stress in Corrosive Media 284
RODICA MANDEAL
Development of the on-line Accessible Databases 288
C. ŢURCANU
Convention Regarding the Chemical Weapons Banning. International Inspections in the Chemical Industry Units 293
Short Communications
MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR, N.APOSTOLESCU
Research on Obtaining Pure Lithium Carbonate 297

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

GEORGETA POPESCU
Eugen Angelescu (1896-1968) - un créateur d'école, hômme de science et culture 213
A.I. DRAGOMIRESCU, LIVIA CRIŞAN, S. BALLIU, I. ANGHELACHE
Additifs pour l'amélioration des propriétés d'écoulement des gas-oils d'automobile 220
I. BOLOCAN, EUGENIA CUIBAN, F. CUIBAN
La pyrolise d'éthane et du propane avec addition de pétrol 231
L. TARKO
La comparaison des formes éléctriques des quelques dérivés indoliques-concurrents de la sérotonine 238
ANDREEA STANCIUC, C. DRĂGHICI
N-isopropylaniline 244
C. VLASE, C. ONISCU, P. TĂLPĂLARU
La modelage du processus d'acylation de l'amoxycylline à sulbactame 249

MIRELA IONIŢĂ-MÂNZATU, RODICA ARIZAN, V. IONIŢĂ-MÂNZATU, M.DRĂGHICI
L'influence des solutions aqueuses traitées en champ magnetique, sur la biosinthèse d'acide citrique 254
G. NECHIFOR, B.G. ALBU, DANIELA RAŢĂ, GEORGETA POPESCU
Membranes dans les processus de séparation. VII. L'éloignement des composés organiques dans les solutions aqueuses 260
I. SIMINICEANU, C. PETRILA, CAMELIA GHERMAN
La détermination du facteur d'accélération pendant l'absorption des gaz dans les solvants chimiques 265
VERONICA POPESCU, LUANA MĂRĂCINE, N. SPĂTARU, P. COBIANU
La caractérisation des quelques structures électrolyte-isolateur-semi-conducteur pour l'utilisation dans les dispositifs ISFET 270
A. DOBROVICESCU
L'influence des conditions de fonctionnement sur l'installation de réfrigération de type Claude 277
L. PALAGHIAN, I. BÂRSAN
L'influence des quelques facteurs métallurgiques sur le processus électrochimiques et sur la résistance à la sollicitation variable, en milieu corrozive d'un acier allié à faible teneur 284
RODICA MANDEAL
La développement des bases de donnés accesibles "on-line" 288
C. ŢURCANU
La convention concernant l'interdiction des armes chimiques.. Inspections internationales dans l'industrie chimique 293
Bref communication
MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR, N.APOSTOLESCU
Études concernant l'obtention du carbonate de lithium pur 297

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

GEORGETA POPESCU
Eugen Angelescu (1896-1968), ein Schulgrtinder, Wissenschaftler und Kulturmensch 213
A.I. DRAGOMIRESCU, LIVIA CRIŞAN, S. BALLIU, I. ANGHELACHE
Zusatzmittel zur Verbesserung der Fliesseigenschaften von Autodieselölen 220
I. BOLOCAN, EUGENIA CUIBAN, F. CUIBAN
Pyrolyse von Äthan und Propan mit Erdölzusatz 231
L. TARKO
Vergleich elektrischer Formen mancher indolischer Derivate - Mitbewerber von Serotonin 238
ANDREEA STANCIUC, C. DRĂGHICI
N-isopropylanilin 244
C. VLASE, C. ONISCU, P. TĂLPĂLARU
Modellierung des Azyliervorgangs von Amoxycillin mit Sulbaktam 249
MIRELA IONIŢĂ-MÂNZATU, RODICA ARIZAN, V. IONIŢĂ-MÂNZATU, M.DRĂGHICI
Einfluss der im Magnetfeld behandelten wässrigen Lösungen auf die Biosynthese der Zitronensäure 254
G. NECHIFOR, B.G. ALBU, DANIELA RAŢĂ, GEORGETA POPESCU
Membrane in den Abscheidungsvorgängen. VIII. Beseitigung der organischen Verbindungen aus den wässrigen Lösungen 260
I. SIMINICEANU, C. PETRILA, CAMELIA GHERMAN
Bestimmung des Beschleunigungsfaktors bei der Gasaufnahme in chemischen Lösungamitteln 265
VERONICA POPESCU, LUANA MĂRĂCINE, N. SPĂTARU, P. COBIANU
Charakterisierung von Strukturen Elektrolyt-Isolator-Halbleiter zwecks ihrer Verwendung bei ISFET-Vorrichtungen 270
A. DOBROVICESCU
Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Gefrieranlage der Type Claude 277

L. PALAGHIAN, I. BÂRSAN
Einfluss von metallurgischen Faktoren auf die elektrochemischen Prozesse und die Beständigkeit eines schwach legierten Stahls gegen die variablenBeanspruchungen im korrosiven Millieu 284
RODICA MANDEAL
Weiterentwicklung der on-line zugänlichen Dateien 288
C. ŢURCANU
Abkommen über das Verbot der chemischen Waffen. Internationale Inspektionen in der chemischen Industrie 293
Kurze Mitteilung
MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂŞCAN, F.BANDRABUR, N.APOSTOLESCU
Untersuchungen über den Erhalt des reinen Lithiumkarbonats 297

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

ДЖЕОРДЖЕТА ПОПЕСКУ
Еуджен Анджелеску (1896-1968) - основатель школы, учёный, культурный человек 213
А. ДРАГОМИРЕСКУ, ЛИВИЯ КРИШАН, С. БАЛЛИУ, И. АНГЕЛАКЕ
Присадки для улучшения характеристик течений автомобильного дизельного топлива 220
И. БОЛОКАН, ЕУДЖЕНИЯ КУЙБАН, Ф. КУЙБАН
Пиролиз этана и пропана с добавкой нефти 231
Л. ТАРКО
Сравнение электрических видов некоторых 2,3-бензпиррольных производных, которые конкурируют с серотонином 238
АНДРЕЕА СТАНЧЬЮК, К. ДРЭГИЧЬ
N-изопропиланилин 244
К. ВЛАСЕ, К. ОНИСКУ, Р. ТЭЛПЭЛАРУ
Моделирование процесса ацилирования амоксициклина с сульбактамом 249
МИРЕЛА ИОНИЦЭ-МЫНЗАТУ, РОДИКА АРИЗАН, В. ИОНИЦЭ МЫНЗАТУ, М. ДРЭГИЧЬ
Влияние водных растворов обработанных в магнитном поле на биосинтез лимонной кислоты 254
Г. ГНЕИФОР, Б.Г. АЛЬБУ, ДАНИЕЛА РАЦЭ, ЛДЕОРДЖЕТА ПОПЕСКУ
Мембраны в процессах разделения. Удаление органических соединений из водных растворов 260
И. СИМИНИЧЕАНУ, К. ПЕТРИЛА, КАМЕЛИЯ ГЕРМАН
Определение коэффициента ускорения при поглощении газов в химических растворителях 265
ВЕРОНИКА ПОПЕСКУ, ЛУАНА МЭРЭЧИНЕ, Н. СПЭТАРУ, П. КОБИАНУ
Характеризование некоторых структур типа электролит-изолятор-полупроводник с целью их использования на приборах ISFET 270
А. ДОБРОВИЧЕСКУ
Влияние рабочих условиях на холодильной установке типа Клод 277
Л. ПАЛАГИЯН, И. БЫРСАН
Влияние некоторых металургических факторов на электрохимических процессов и на прочности при переменных усилиях в коррозионной среде малолегированной стали 284
РОДИКА МАНДЕАЛ
Развитие доступной базы данных 288
К. ЦУРКАНУ
Договор относительно запрещения химических оружии. Международные инспекции в химической промышленности 293
Краткое сообщение
МАРИЯ АПОСТОЛЕСКУ, С. ИВЭШКАН, Ф. БАНДРАБУР, Н. АПОСТОЛЕСКУ
Исследования относительно получения чистого углекислого лития 297

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

GEORGETA POPESCU

EUGEN ANGELESCU - (1896-1968) - creator de şcoală, om de ştiinţă şi cultură

Secţia de Chimie a Academiei Române şi Catedra de Chimie Organică a Facultăţii de Chimie, Universitatea Bucureşti, a organizat în ziua de 19 ianuarie 1996 o festivitate de evocare a personalităţii Acad. Prof. EUGEN ANGELESCU, de la a cărei naştere s-au împlinit 100 de ani.

Creator de şcoală, educator, om de ştiinţă şi cultură, Eugen Angelescu a dus o muncă de pionierat într-o perioadă de mari frământări socio-politice, a contribuit la dezvoltarea învăţământului şi cercetării chimice universitare, a adus însemnate contribuţii la patrimoniul ştiinţific naţional şi internaţional.

A fi lucrat sub conducerea unei personalităţi pentru care respectul faţă de om făcea parte din convingerile sale, iar modestia şi generozitatea reprezentau trăsăturile specifice, a însemnat o mare şansă în viaţă.

Noi, colaboratorii profesorului Angelescu am avut această şansă, iar profesorului i-am purtat sentimente profunde de preţuire, afecţiune, încredere în valorile morale pe care s-a bazat viaţa sa. Ne-am format ca cercetători, iar evocarea personalităţii sale este o datorie şi în acelaşi timp o onoare.

Începutul activităţii sale ştiinţifice a fost marcat de cercetările efectuate în cadrul Institutului de Chimie al Universităţii din Roma în vederea obţinerii titlului de doctor, avându-l conducător pe Prof. Emanuelle Paterno (1920-1922).

Efectuează cercetări în domeniul compuşilor organici naturali vegetali, studiind unele uleiuri esenţiale extrase din diferite plante preocupându-se de separarea, identificarea şi dozarea compuşilor constituenţi. Obţine rezultate interesante, care au constituit obiectul unei serii de lucrări publicate în revista Gazzetta Chimica Italiana [1].

Reîntors în ţară în 1923, activitatea de cercetare ştiinţifică devine preocuparea principală căreia i se dăruieşte.

Direcţiile abordate sunt foarte variate sub aspectul claselor de substanţe organice studiate, dar în toate cazurile apare clară orientarea cercetării ţinând seama de existenţa relaţiilor dintre structură şi proprietăţile fizico-chimice, a interacţiilor inter-şi intramoleculare.

Realizările au fost marcate de dubla sa formaţie de chimist organician prin doctoratul de chimie pură - chimie organică, susţinut în 1922 şi de chimist fizician, prin docenţa susţinută în 1929. A predat atât cursul de Chimie organică cât şi cel de Chimie fizică care i-au dat un larg orizont.

Contribuţia adusă în domeniul cercetării ştiinţifice poate fi grupată în următoarele direcţii:

Dr. chim. GEORGETA POPESCU, Centrul de Cercetare pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane, Bucureşti

Cercetări privind fenomenele de adsorbţie şi repartiţie între două faze

S-a pornit de la ideea că în procesul de adsorbţie, la suprafaţa adsorbantului se formează o soluţie cu o altă concentraţie, în care dizolvantul se comportă ca şi cum ar avea proprietăţi speciale. Aceasta sugerează o strânsă analogie cu fenomenul de repartiţie între două lichide. Rezultatele experimentale, pe care le-a obţinut în urma studierii a numeroase sisteme, au fost argumente în sprijinul ipotezei sale:

- stabileşte o relaţie strânsă între solubilitatea adsorbantului în dizolvant şi adsorbţia lui pe cărbune;
- a demonstrat că adsorbţia pe suprafeţe face ca acizii şi bazele să se comporte ca şi când ar avea constante de disociere mai mici;
- a demonstrat, de asemenea, că adsorbţia iodului pe amidon în funcţie de concentraţia iodurii de potasiu, nu depinde de concentraţia iodurii, deoarece iodul se adsoarbe sub forma unei combinaţii cu iodura de potasiu [2];
- în cazul adsorbţiei unor aldehide, a unor alcooli superiori, esteri etc. din soluţii hidroalcoolice se constată că adsorbţia acestora depinde de concentraţia soluţiei hidroalcoolice.

Studiul solubilităţii unor compuşi organici în amestecuri de solvenţi

În acest domeniu pot fi deosebite două serii de cercetări.

Prima serie porneşte de la ideea că forma curbelor de solubilitate a unor substanţe în amestecuri de solvenţi poate da indicaţii asupra fenomenelor care însoţesc dizolvarea (asociaţii, combinaţii, disocieri ş.a.) prin abaterile de la aditivitate.

Din rezultatele obţinute pe baza studiului solubilităţii acidului picric în amestecuri de solvenţi, a unor acizi benzoici substituiţi, trifenoli sau alcooli alifatici în amestecuri de solvenţi şi alte exemple, trage concluzia că în cazul în care se obţin curbe cu maxim, substanţa dizolvată poate forma combinaţii cu unul dintre solvenţi [3,4].

În a doua serie de cercetări a urmărit solubilitatea hidrocarburilor în dizolvanţi care posedă un moment electric permanent şi care, în consecinţă, posedă o putere de dizolvare selectivă pentru diferite clase de hidrocarburi [5].

Au fost studiate curbele şi suprafeţele de echilibru între două faze lichide în cazul a peste 200 de sisteme binare şi ternare.

Pe baza rezultatelor obţinute s-au tras concluzii asupra selectivităţii solvenţilor polari pentru hidrocarburi şi asupra valorii limitelor de aplicabilitate a metodelor analitice recomandate în literatură pentru studiul amestecurilor de hidrocarburi (fracţiuni de petrol etc.) pe baza punctului de anilină, sau în general, pe baza punctului critic de solubilitate [6,7].

Studiul naturii combinaţiilor zaharozei cu oxidul de calciu

Aplicând metodele chimiei coloidale a demonstrat că cele mai multe dintre combinaţiile descrise sunt de fapt amestecuri de zaharoză sau de oxid de calciu cu zaharat tricalcic aflat într-o stare avansată de dispersie [8].

Pe baza unor studii cinetice efectuate asupra extracţiei zahărului din soluţii de zaharoză pură sau în prezenţă de electroliţi elaborează mecanismul formării zaharatului de calciu.

Rezultatele acestor cercetări şi-au găsit aplicarea în îmbunătăţirea procedeului Steffen de "dezaharificare a melaselor cu oxid de calciu", în vederea creşterii randamentului de extracţie. Pentru aceste cercetări i s-a conferit premiul "Asociaţiei Chimiştilor din Franţa" în 1936 şi a fost ales membru al Societăţii "Maison de la Chimie".

Studiul vitezei unor reacţii în sisteme omogene

Viteza de reacţie în cazul dozării iodometrice a rodanaţilor, hidroliza unor acetonitrili, hidroliza amidonului în diferite condiţii de lucru au fost studiate, în special, în vederea îmbunătăţirii unor metode de lucru şi stabilirii mecanismului reacţiilor respective.

Reacţia rodanaţilor (tiocianaţilor) cu iodul în prezenţa unor alcalinizanţi, studiată din punct de vedere cinetic şi în diferite condiţii experimentale, a dus la concluzia că există un paralelism între concentraţiile ionilor OH^- şi viteza de reacţie. Pe baza datelor obţinute prin determinări cinetice a fost schiţat un mecanism al reacţiei de oxidare a rodanaţilor [9].

Studiul cinetic al hidrolizei amidonului în mediul acid, în prezenţa unor electroliţi, a dus la constatarea rolului inhibitor al ionului sulfat fapt care a permis să se tragă şi concluzii cu importanţă practică.

Cercetări privind natura unor combinaţii moleculare ale aminelor aromatice cu acizii alifatici

Studiul unor sisteme amină aromatică - acid alifatic - apă, utilizând determinarea solubilităţii reciproce a aminelor şi a apei în prezenţa unui acid organic, evidenţiază creşterea solubilităţii reciproce, explicată pe baza formării unei combinaţii moleculare între amina aromatică şi acid. Modificarea solubilităţii reciproce constatate duce la variaţia coeficientului de repartiţie a acidului între cele două faze lichide [10].

Studiul influenţei pe care o are temperatura asupra solubilităţii reciproce a dus la rezultate deosebit de interesante, dovedind pe această cale că unele sisteme prezintă curbe închise de solubilitate, cu temperaturi critice superioare şi inferioare, iar altele numai cu temperatură critică superioară.

Cercetările efectuate asupra a numeroase sisteme în care amina aromatică a fost anilină, anilină substituită pe nucleu sau *mono* şi *di*-N-substituită, iar acizii-alifatici inferiori sau superiori, au dus la unele concluzii privind natura combinaţiilor moleculare formate, explicarea unor probleme de structură privind natura valenţei care intervine în formarea acestor combinaţii. Astfel, s-a arătat că natura combinaţiilor moleculare, amină aromatică - acid alifatic (heteropolară sau homeopolară), este determinată de lungimea catenei alifatice a acizilor [11-13].

O serie de combinaţii moleculare, amină - acid organic, au fost studiate pe baza unor proprietăţi fizico-chimice care depind de spaţiul liber dintre molecule, ca de exemplu: contracţia de volum, viscozitate, tensiune superficială, parachor, indice de refracţie şi refracţie moleculară.

Studiind adsorbţia simultană pe cărbune şi conductibilitatea electrică a sistemelor amină aromatică - acizi graşi a adus contribuţii la cunoaşterea modului în care se adsorb combinaţiile moleculare formate. Argumentează scindarea acestora înainte de a se adsorbi.

Cercetări în domeniul uleiurilor vegetale

Prin studiul uleiurilor vegetale a urmărit solubilitatea selectivă a acestora în furfurol cu scopul fracţionării lor şi a identificării gliceridelor care intră în constituţia diferitelor uleiuri [14]. Se elaborează o metodă pentru determinarea unei constante a uleiurilor vegetale "punctul de furfurol", care poate caracteriza un ulei. Pe baza acestei constante se poate clasifica uleiul respectiv, într-una dintre cele trei categorii: ulei nesicativ, semisicativ şi sicativ [15]. Datorită aparaturii simple necesare determinării "punctului de furfurol", accesibilă oricărui laborator, uşurinţei şi rapidităţii metodei de lucru, dar mai ales indicaţiilor pe care le poate da, noua constantă poate fi utilizată cu succes în industrie ca metodă rapidă pentru analiza şi caracterizarea uleiurilor vegetale.

Compuşi de incluziune şi studiul puterii rotatorii a unor compuşi organici

Studiul unor combinaţii de incluziune a fost orientat în vederea elaborării unei metode de dedublare a unor compuşi racemici (racemici ai unor epoxizi neseparabili prin altă metodă), apoi separarea din amestecuri a unor compuşi în stare pură (mono-oleină pură din produşi comerciali), sau în vederea stabilirii structurii sterice a unor compuşi pe baza formării de aducţi cu ureea. Glicocolul, de asemenea, a fost utilizat pentru dedublarea unor compuşi racemici. Cercetările efectuate au dus şi la obţinerea unor noi compuşi de incluziune, clastraţi ai tirozinei, compuşi de incluziune în soluţie formaţi de acizii biliari, apoi noi compuşi de incluziune ai tioureei cu compuşi heterociclici, substanţe erbicide şi vitamina A [16].

Tautomeria tiocarbonil - tioalcool, structura tioureei şi a unor derivaţi ai săi în soluţie

A fost studiată structura tioureei şi a unor derivaţi N-substituiţi, precum şi a unor tioamide în soluţie, urmărind evidenţierea unui echilibru tautomer tiocarbonil-tioalcool. Pentru tiouree s-au efectuat, în special, determinări ale solubilităţii în solvenţi puri şi amestecuri de solvenţi donori de electroni. Pentru concentraţiile în care solubilitatea tioureei este maximă- sistemul apă - piridină - tiouree- s-a presupus existenţa formei tiolice în soluţie, al cărui caracter reducător a fost evidenţiat prin reacţia cu albastru de metilen folosit ca acceptor de hidrogen [17].

Studiul sistemelor oxido-reducătoare tiouree (sau derivaţi *mono*, *di* şi *tri* - N - substituiţi) + albastru de metilen în mediu apos acid, a vitezei reacţiei în care albastru de metilen se transformă în leucobaza corespunzătoare la întuneric, la lumină având loc reacţia inversă, a dovedit faptul că viteza de reacţie este influenţată de concentraţia tioureei şi de radiaţiile luminoase. Se descoperă astfel o nouă reacţie fotochimică al cărui studiu a evidenţiat existenţa în soluţie apoasă acidă a formei tiolice a tioureei.

Studii privind structura şi proprietăţile tictoriale ale unor coloranţi: adsorbţia pe fibrele celulozice

Au fost studiate în cazul unor coloranţi triarilmetanici influenţele reciproce dintre radicalii aromatici prezenţi în moleculă şi unele grupări grefate pe aceşti radicali, prin intermediul spectrelor de adsorbţie în vizibil. Datele experimentale obţinute au dus la unele concluzii privind efectele prezenţei unor substituenţi evaluându-se energiile de tranziţie şi probabilitatea tranziţiilor electronice respective.

Cercetările au dus la concluzia că starea de fază a celulozei este mezomorfă, cu treceri continue între zonele slab orientate şi puternic orientate, evidenţiindu-se totodată existenţa unor fenomene specifice fibrelor celulozice, ca de exemplu, existenţa unui maxim al ascensiunii capilare în funcţie de tensiunea la care este supusă fibra [18].

Cercetări cu caracter biochimic

În cadrul colaborării cu Institutul Dr. Victor Babeş a efectuat cercetări fizico-chimice privind fixarea histologică a aldehidei formice atât pe organe, cât şi pe modele de organe [19].

Cu Institutul C.I. Cantacuzino a colaborat la unele teme de cercetare privind regenerarea mediilor de cultură, influenţa unor vitamine asupra dezvoltării streptococilor [20].

S-au efectuat şi cercetări asupra stafilochinozei, temă pentru rezolvarea căreia s-a utilizat aparatura şi metoda de lucru preconizată de Eugen Angelescu şi colaboratori pentru măsurarea presiunii osmotice.

Participă de asemenea şi la studiu asimilaţiei unor alge.

Dar domeniul de cercetare care l-a pasionat pe Prof. Angelescu a fost domeniul chimiei coloidale.

Pătrunderea în esenţa fenomenului de solubilitate reciprocă l-a condus la elaborarea altor aspecte privind proprietăţile fizico-chimice ale unor sisteme, inclusiv a sistemelor coloidale organice.

Starea colidală apreciată ca o formă superioară de organizare a materiei şi în acelaşi timp forma principală de trecere de la materia neînsufleţită, inertă, la materia vie, apare aproape pretutindeni şi afirmaţia nu este exagerată.

Starea coloidală este implicată în procesele geologice de adâncime, procesele pedologice de formare şi prelucrare a solurilor, în procesele de asimilaţie - dezasimilaţie, de îmnulţire a celulelor, de macerare, fermentare etc., a materiilor vegetale şi animale, precum şi în administrarea îngrăşămintelor pe sol, procese industriale, fenomene meteorologice ş.a.

Începând din anul 1930, în cursul de Chimie Fizică pe care l-a predat, prezenta un capitol intitulat "Sisteme eterogene dispersate - coloizi".

Intuise cu clarviziune importanţa chimiei coloidale pentru o economie modernă.

Cercetările sale au fost îndreptate către studiul sistemelor coloidale organice, abordând relaţiile dintre proprietăţile fizico-chimice şi gradul de dispersie.

În acest scop a studiat coloizii organici de asociaţie de tipul sărurilor acizilor graşi superiori.

Lucrarea de început care l-a consacrat în domeniu a fost publicată în anul 1930 în Kolloid - Zeitschrift intitulată "Contribuţii asupra chimiei coloidale a sistemului săpun-crezol-apă" [21], în care evidenţiază pentru prima dată un fenomen care este cunoscut astăzi ca "Efectul Angelescu", denumire care a intrat în circuitul ştiinţific mondial la cel de al XVI-lea Congres Internaţional de Istoria Ştiinţei, ţinut la Bucureşti în august 1981.

În esenţă acest efect constă într-o dublă acţiune de solvatare, în conformitate cu teoria lui Ostwald şi de dispersare, exercitată de adaosul unei substanţe liofilizante asupra sistemelor coloidale; fenomenul este semnalat de apariţia unui maxim de viscozitate, în funcţie de concentraţia adaosului (fig. 1) [22].

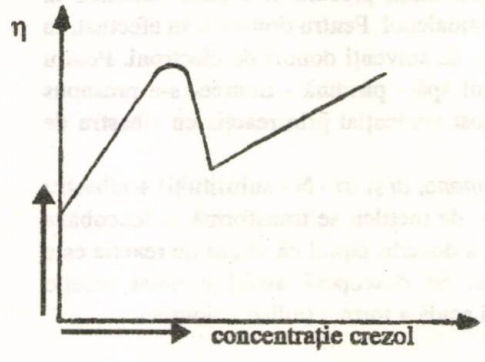


Fig. 1

Sărurile acizilor graşi superiori formează dispersii, care variază în mod gradat de la soluţii moleculare la sisteme coloidale.

Proprietăţile soluţiilor crezolate de săpun variază într-un mod specific în funcţie de cantitatea de crezol adăugată, viscozitatea trecând printr-un maxim, iar tensiunea superficială atingând un minim (fig. 2) [23].

Maximul este cu atât mai pronunţat cu cât soluţia este mai concentrată, cu cât temperatura este mai coborâtă, catena hidrocarbonată mai lungă, şi în funcţie de izomeria crezolului variază în ordinea: *orto-*, *meta-*, *para-* [24].

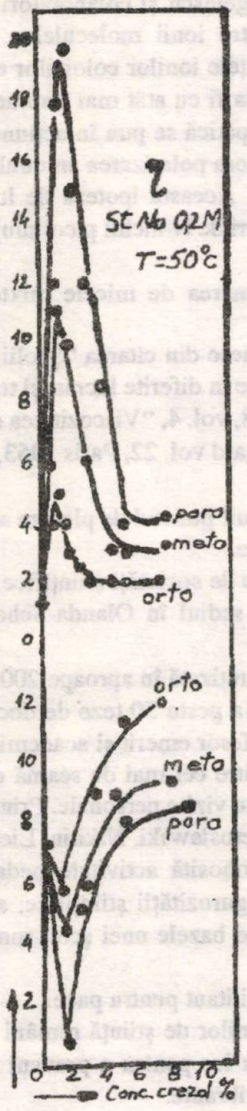


Fig. 2

Ulterior s-au completat aceste lucrări prin studiul sărurilor acizilor saturați cu 8-18 atomi de carbon în moleculă, în prezența și absența electroliților cu cation comun, studiind influența catenelor hidrocarbonate care conțin duble legături, o grupare OH sau urmărind influența izomeriei *cis-trans* asupra proprietăților reologice ale acestor coloizi electrolitici de asociație [25].

Apariția viscozității de structură la soluțiile crezolate de oleat de sodiu pledează pentru forma anizodiametrică a micelelor, sistemul prezentând curgere pseudoplastă și proprietăți tixotrope [26].

O altă proprietate caracteristică urmărită este conductibilitatea electrică, importantă mai ales pentru determinarea concentrației critice micelare. Adaosul de compuși polari de tipul crezolului produce dispersarea coloidului electrolitic, o creștere a numărului de particule încărcate capabile să conducă curentul electric [27]. Ca urmare, conductibilitatea electrică crește, atinge un maxim plat, la o anumită concentrație de crezol (mai mare decât cea corespunzătoare maximului de viscozitate), după care scade lent. Studiul conductibilității electrice în diferite condiții experimentale, variind factorii care influențează caracterul liofil sau liofob al sistemului, au evidențiat un fenomen de histereză, mai ales în starea de gel.

Histereza gelificării a fost studiată pe cale turbidimetrică identificându-se trei etape în procesul de gelificare care caracterizează starea sistemului din punct de vedere al capacității sale de a forma fie geluri liofobe (coageluri) cu tendință pronunțată de recristalizare, fie geluri liofile (liogeluri) fără această tendință pronunțată de cristalizare, fie, la limită, soluri care nu gelifică în aceleași condiții de temperatură [28].

Aceste cercetări au permis clasificarea sistemelor disperse liofile și liofobe. Gradul de liofilie sau liofobie a unui sistem nu este fix, ci este determinat de raportul cantitativ (φ) dintre volumul fazei disperse și volumul mediului de dispersie, precum și de solubilitatea reciprocă dintre fazele în prezență: [28]

- Sisteme cu solubilitate reciprocă
  - Completă (φ are o valoare oarecare)
    - sistem omogen
    - amestec lichid
  - Limitată
    - φ sub valoarea limitei de miscibilitate - soluție cu solvatare complecși moleculari, hidrați
    - φ peste valoarea limitei de miscibilitate - sistem heterogen liofil
- Sisteme cu solubilitate unilaterală
  - φ sub limită - sistem omogen, soluție fără solvatare, dispersie moleculară
  - φ peste limită - sistem heterogen, liofob

Se poate acționa fie asupra interacției fazei dispersate și a fazei de dispersie, fie asupra raportului cantitativ între faze. În cele două cazuri, proprietățile sistemului vor fi puternic modificate.

O categorie interesantă de coloizi electrolitici studiată de E. Angelescu şi colaboratori este cea a coloizilor electrolitici cationici [30]. S-a plecat de la ipoteza că între ionii moleculelor amfipatice acţionează forţe de dispersiune datorate polarizării ionilor. Electrovalenţele ionilor coloizilor electrolitici se transformă în legături parţial covalente, iar caracterul de covalenţă va fi cu atât mai pronunţat, cu cât polarizarea va fi mai puternică. Pe de lată parte, dacă în molecula amfipatică se pun în acţiune influenţe inductive asupra atomului pozitiv prin substituţii, se poate mări sau micşora polarizarea anionului, ceea ce are drept consecinţă modificări importante ale proprietăţilor coloidale. Această ipoteză de lucru a fost verificată preparându-se unele săruri de amoniu cuaternar (ioduri şi cloruri de N-alchil picoliniu), ale căror proprietăţi coloidale au fost studiate (CMC, pct. Krafft).

S-a demonstrat că intervin fenomene de solubilizare prin formarea de micele mixte, ce sunt condiţionate de efecte inductive şi sterice.

Ecoul produs de aceste lucrări în literatura chimică universală reiese din citarea "Şcolii româneşti de chimie coloidală a prof. E. Angelescu", din reproducerea unor rezultate în diferite lucrări şi tratate ca de exemplu în "Chimia şi tehnologia săpunului" de J. Schönfeld, Viena 1938, vol. 4, "Viscozitatea coloizilor" - W. Phillippoff, Dresda 1942, "Tratatul de Chimie Organică" a lui Grignard vol. 22, Paris 1953, cărţile lui Lipatov şi Dumanski de Chimie Coloidală.

Pe de altă parte trebuie subliniat faptul că aceste lucrări au constituit punctul de plecare al unor alte cercetări în şcoli de prestigiu conduse de McBain, Per Ekwall, A. N. Bose.

De asemenea a primit o serie de premii şi a fost ales membru într-o serie de societăţi ştiinţifice europene: Kolloid-Gesellschaft; Comisia Internaţională a Industriei Agricole cu sediul în Olanda-Scheveningue, Maison de la Chimie.

Intensa activitate ştiinţifică a profesorului Eugen Angelescu, concretizată în aproape 200 de lucrări publicate în reviste din tară şi străinătate, elaborarea sub conducerea sa a peste 50 teze de doctorat, i-au adus nu numai recunoaşterea meritelor sale prin acordarea titlului de profesor emerit şi academician cât şi primirea a numeroase distincţii - ordine şi medalii, dar şi preţuire de către cei mai de seamă oameni de ştiinţă ai epocii, cu care a fost în contact permanent prin corespondenţă sau vizite personale. Printre aceştia s-au numărat: Wo Ostwald, Rehbinder, Borgellini, Max Bodenstein, Swietoslawski, Nikitin, Liesegang.

Timp de o jumătate de secol Eugen Angelescu a depus o neobosită activitate pedagogică şi ştiinţifică pentru educarea a zeci de generaţii de chimişti, în spiritul rigurozităţii ştiinţifice, a preciziei experimentale. A crea în România o tradiţie în studiul coloizilor, punând bazele unei şcoli româneşti de chimie coloidală, continuată de discipolii săi.

În afară de aceasta a fost un exponent al culturii româneşti şi un militant pentru pace.

Când în 1957 este solicitat de către Linus Pauling să ceară oamenilor de ştiinţă români semnarea unui apel pentru încetarea experienţelor cu arme nucleare şi înlăturarea lor pentru a preveni un război atomic, Acad. Eugen Angelescu însoţeşte apelul de următoarele cuvinte vibrante:

"Bunurile culturale ale omenirii câştigate prin artă, poezie, filozofie şi ştiinţă, strălucesc pe deasupra veacurilor şi dau conţinut şi preţ vieţii. Războiul nu numai că distruge valorile culturale ale omenirii, câştigate cu atâta trudă, dar loveşte însăşi fiinţa umană, degradând-o. Toţi cei care iubesc OMUL şi care doresc promovarea lui, trebuie să lupte fără răgaz şi fără şovăire nu numai contra războiului, ci şi contra tuturor încercărilor de a crea o atmosferă de încordare şi îngrijorare continuă".

Acum, după 28 de ani de la trecerea sa în nefiinţă, noi, cei care am avut prilejul de a-i fi studenţi, discipoli şi apoi continuatori, am înţeles unele din frământările sale, din perioada bătrâneţii, ceva mai mult din gândirea lui profundă. Reamintindu-ne întreaga lui strădanie, realizările şi sufletul pe care l-a depus în formarea atâtor generaţii de studenţi şi cercetători, îi aducem un respectuos omagiu şi ne înclinăm şi acum, în tăcere, cu sentimentul că poate nu toţi i-am înţeles în acel timp marea sa modestie, calitate a oamenilor cu adevărat superiori.

Bibliografie

1. LEONE, P. şi ANGELESCU, E., Gazz Chimica Italiana, **51B**, 1921, p. 386, 391; **52A**, 1922, p. 61, 152, 157
2. ANGELESCU, E. şi MIRCESCU, J., Bull. de Chim. Soc. Roumaine de Sciences, **26**, 1923, p. 30; Bull. Soc. de Roumanie, **20**, 1939, p. 197
3. ANGELESCU, E. şi DUMITRESCU, D., Bull. de Chim. Soc. Roumaine de Sciences, **26**, 1923, p. 26, 71; Zeit. für Physikal. Chemie, **132**, 1928, p. 217; **138**, 1928, p. 300
4. ANGELESCU, E. şi MOTZOC, D., Bull. Soc. de Chimie de Roumanie VII, 1925, p. 11, 72, 78; **IX**, 1927, p. 18; C.R. Acad. Sciences Roumaine, **3**, 1938, p. 171

5. ANGELESCU, E. şi ZINCA, S., Bull. Sec. Sci. Acad. Roumaine, **23**, 1941, p. 515; **24**, 1941, p. 106, 167; **25**, 1943, p. 337, 421, 473, 515; **26**, 1943, p. 25, 123; **26**, 1944, p. 453; **27**, 1944, p. 60, 70; **29**, 1946, p. 221; Revue de Chimie Acad. RPR, **II**, 1957, p. 35, 41
6. ANGELESCU, E., Bull. Soc. de Chimie de Roumanie, **X**, 1928, p. 14, 160, 183
7. ANGELESCU, E. şi COMĂNESCU, V.N., Kolloid Z., **50**, 1930, p. 114; C. R. Acad. Sciences Roumaine, **II**, 1938, p. 140, 143; Z. f. Physikal. Chemie, **A 177**, 1936, p. 263
8. ANGELESCU, E. şi VLĂDESCU, C., Zeit. für Physikal. Chemie, **A 156**, 1931, p. 81; Bull. Association Chimistes France, **52**, 1935, p. 374; **54**, 1936, p. 910; **59**, 1924, p. 13, 215; Bull. Ştiinţific Academia RPR, seria Chimie II, 1949, p. 189
9. ANGELESCU, E., şi POPESCU, V.D., Bull. Soc. Chim. Roumanie, **14**, 1932, p. 25
10. ANGELESCU, E. şi CRISTODULO, L., C.R. Acad. Sciences Roum., **1**, 1936, p. 85; **2**, 1938, p. 143
11. ANGELESCU, E., şi VASILIU, G. şi RADVAN, S., Bull. Soc. Sci. Acad. Roumaine, **22**, 1940, p. 411
12. ANGELESCU, E. şi GIUŞCĂ, R., Zeit. für Physikal. Chemie, **191 A**, 1942, p. 145
13. ANGELESCU, E. şi HÖLSZKY, C., Bul. Ştiin. Acad. RPR, Sec. Şt. Tehnice şi Chimice, **3**, 1951, p. 185; **4**, 1952, p. 129,179; Analele Univ. "C.I. Parhon", **11**, 1956, p. 113; **12**, 1956, p. 77
14. ANGELESCU, E. şi EŞANU, F., Bul. Ştiinţific Acad. EPR, Seria Matematică, Fizică, Chimie, **2**, 1950, p. 387; **3**, 1951, p. 239; **4**, 1952, p. 359
15. ANGELESCU, E. şi ALBU, C., Revista Universităţii "C.I. Parhon", nr. 2, 1953, p. 72
16. ANGELESCU, E. şi NICOLAU, G., Analele Univ. "C. I. Parhon", St. Naturii, **22**, 1959, p. 91; Acad. RPR Revue de Chimie, **8**, 1963, p. 133; Analele Univ. Buc., St. Naturii, Chimie, **13**, 1964, p. 91; Rev. Roum. Chim., **10**, 1965, p. 355
17. ANGELESCU, E. şi CORNEA, F., Analele Univ. "C. I. Parhon", St. Naturii, Chimie, **26**, 1961, p. 123; **30**, 1961, p. 111; **35**, 1962, p. 121; Analele Univ. Buc., Şt. Naturii, Chimie, **13**, 1964, p. 9
18. ANGELESCU, E., DAMIAN, D. şi ALBU, C., ASIT Celuloză şi hârtie, **10**, 1961, p. 381; Bul. Inst. Politehnic Iaşi, **11**, 1965, p. 25
19. ANGELESCU, E. şi VASILIU, G., Bul. Stiin. Acad. RPR, Sec. Şt. Tehnice şi Chimice, **3**, 1951, p. 169
20. ANGELESCU, E., DÎMBOVICEANU, A., ROTH, H şi NICOLAU, G., Acad. RPR, Rev. Chim., **3**, 1958, p. 87; **4**, 1959, p. 207
21. ANGELESCU, E. şi POPESCU, D.M., Kolloid-Z., **51**, 1930, p. 247, 336
22. ANGELESCU, E. şi CIORTAN, V., Kolloid-Z., **82**, 1938, p. 164, 304; **89**, 1939, p. 47; **90**, 1940, p. 302; **94**, 1941, p. 319; **96**, 1941, p. 75

ANGELESCU, E. şi POPESCU, G., Kolloid-Z., **191**, 1963, p. 130, 136

23. ANGELESCU, E. şi DAVIDESCU, Y., Kolloid-Z., **158**, 1958, p. 135; **162**, 1959, p. 110
24. ANGELESCU, E. şi POPESCU, G., Acad. RPR, Studii şi Cercetări de Chimie, **7**, 1959, p. 187, **8**, 1960, p. 565; **9**, 1961, p. 593; Kolloid-Z. Z für Polymere, **191**, 1963, p. 130, 136
25. ANGELESCU, E. şi POPESCU, G., IV^{em} Contrès Intern. de la Détergence, Bruxelles, 1964, **II**, p. 7; Rev. Roum. Chim., **13**, 1968, p. 1207
26. ANGELESCU, E. şi POPESCU, G., Rev.Roum. Chimie, **11**, 1966, p. 503
27. ANGELESCU, E. şi WOINAROSKY, A., Kolloid-Z., **92**, 1940, p. 99; ANGELESCU, E. şi RADU, M., Acad. RPR, Studii şi Cercetări Chimie, **8**, 1960, p. 399; **9**, 1961, p. 613; Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 1291; **12**, 1967, p. 1359; **14**, 1968, p. 441
28. ANGELESCU, E. şi HÖRER, O., Acad. RPR, Studii şi Cercetări de Chimie, **8**, 1960, p. 387; **9**, 1961, p. 69; **10**, 1962, p. 49, 151, 337
29. ANGELESCU, E., Acad. RPR, Rev. Chim., **7**, 1962, p. 21
30. ANGELESCU, E. NICOLAESCU, A. şi BÂRBULESCU, E., Acad. RPR, Studii şi Cercetări de Chimie, **11**, 1963, p. 193; Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 103, 1397

ALEXANDRU I. DRAGOMIRESCU
LIVIA CRIŞAN
SOTIR BALLIU
IOAN ANGHELACHE

Aditivi pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de curgere ale motorinelor auto

C.Z.: 662.75

The types of the commercial additives, used as cold flow improvers, are presented in this study. New structures of cold flow improvers and their action mechanism are also shown.

The synthesis of polyalkylmethacrylate and maleic/fumaric diesther copolymers with vinylacetate is described. These additives answer the requirements of fuel diesel used in Romania climatic conditions.

Combustibilii diesel pentru alimentarea motoarelor cu aprindere prin compresie sunt produse lichide cu interval de fierbere 180-360°C, care se obţin prin amestecarea unor fracţiuni petroliere, provenite din procesele de distilare primară a ţiţeiului, cracare catalitică, hidrofinarea şi solventarea motorinelor de cracare catalitică.

Caracteristicile fizico-chimice generale impuse motorinelor auto comercializate pe plan mondial şi în România, care asigură formarea amestecurilor omogene combustibil/aer şi o desfăşurare optimă a procesului de ardere în motoare, sunt prezentate în tabelele 1 şi 2. Dintre acestea, punctele de congelare, de curgere şi de tulburare reprezintă caracteristici de bază care diferenţiază tipurile actuale de combustibili diesel comercializate. Aceste caracteristici sunt într-o strânsă legătură cu compoziţiile pe clase de hidrocarburi ale motorinelor şi, în mod deosebit, cu conţinutul în parafine al acestora.

Dar nici punctul de congelare şi nici punctul de tulburare nu pot da indicaţii sigure despre comportarea combustibilului în motoare, în condiţii de temperaturi scăzute. Deoarece punctul de tulburare s-a dovedit a fi prea sever, iar punctul de congelare prea optimist, a fost necesară o corelare realistă între cea mai scăzută temperatură de operabilitate şi condiţiile de mediu. Temperatura limită de filtrabilitate (CFPP - "cold filter plugging point") a devenit un parametru folosit frecvent pentru a prevedea această limită de operabilitate.

Tabelul 1

CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE UNOR MOTORINE COMERCIALIZATE PE PLAN MONDIAL [1,2]

Caracteristici	Vara	Iarna	Iarna special	Arctic
Densitate la 15°C, kg/m^3	850	835	830	805
Viscozitate la 20°C, mm^2/s	5,2	3,3	3,0	2,0
Punct de tulburare, °C	<-3	<-22	<-27	<-38
Punct de congelare, °C	<-13	<-28	<-32	<-43
Distilare ASTM:				
- iniţial, °C	185	190	190	170
- 50%, °C	280	245	240	200
- final, °C	360	330	320	300

Ing. ALEXANDRU I. DRAGOMIRESCU, chim.LIVIA CRIŞAN, ing. SOTIR BALLIU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie, Ploieşti
Prof.dr.ing. IOAN ANGHELACHE, Universitatea "Petrol-Gaze", Ploieşti

Tabelul 2

CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE MOTORINELOR AUTO FABRICATE ÎN ROMÂNIA [2]

Tipul motorinei auto	Punct de inflamabilitate, °C	Punct de congelare, °C	Distilare, % vol		Cifra cetanică
			<300°C	<350°C	
ROMAN	55	-	48	85	45
LD	55	-5 vara			
		-15 iarna	55	90	45
-35	65	-35	48	85	40
-15	55	-15	48	85	45
+5	60	+5	48	85	45

Asigurarea unor valori optime pentru acești parametri se poate realiza atât cu ajutorul unor procese bazate pe deparafinare (cu uree, pe cale microbiologică, prin adsorbție pe zeoliți sintetici), cât și cu ajutorul aditivilor amelioratori de curgere. În general, aditivii "amelioratori de curgere pentru motorine" cuprind toți aditivii care modifică dimensiunea, forma, numărul și creșterea cristalelor de parafină, și care conferă o îmbunătățire a manipulării, pompabilității și operabilității combustibilului, la temperaturi scăzute.

Cristalizarea parafinelor prezente în motorinele auto, este determinată de trei etape succesive: nucleerea, creșterea și aglomerarea cristalelor. Aglomerarea cristalelor de parafine din motorine duce fie la depuneri, fie la geluri rigide, datorită cărora se produce congelarea combustibilului. Când motorina este răcită sub temperatura de cristalizare a parafinelor, dimensiunea cristalelor crește foarte mult, modificând proprietățile reologice ale fluidului.

Motorinele se pot congela însă și în cazul când precipită numai 0,5-2% gr din parafine. Uneori, un conținut de 0,1-0,3% gr de parafine cristalizate este suficient să blocheze filtrele și conductele din sistemul de alimentare cu combustibil și să perturbe astfel funcționarea normală a motoarelor.

Deoarece parafinele cristalizate au greutatea specifică mai mare decât motorinele, ele se depun prin sedimentare datorită gravitației. Acesta este un alt inconvenient care survine chiar și atunci când combustibilul a fost aditivat cu amelioratori de curgere. Depunerile de parafină apar atât la depozitarea motorinelor, cât și în rezervoarele autovehiculelor. Temperatura la care intervine acest fenomen depinde de originea țițeiului, de natura motorinei, de compoziția pe clase de hidrocarburi a acesteia, de prezența sau absența aditivilor [1,2].

S-a constatat că amelioratorii de curgere convenționali nu pot evita complet situațiile de blocare a filtrelor cu cristale de parafină. În timp ce aditivii clasici previn congelarea combustibilului, se pot forma totuși cristale de parafină cu dimensiuni relativ mari.

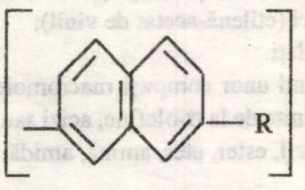
Proprietățile de curgere ale motorinelor auto la temperaturi scăzute se pot îmbunătăți prin utilizarea de noi aditivi, denumiți dispersanți sau antidepunere (WASA - Wax Anti-Settling Additive). Aceștia acționează asupra cristalelor de parafine din motorine, limitând dimensiunea lor în etapa de creștere.

În această lucrare sunt prezentate principalele clase [3,4] de compuși utilizați ca aditivi amelioratori de curgere.

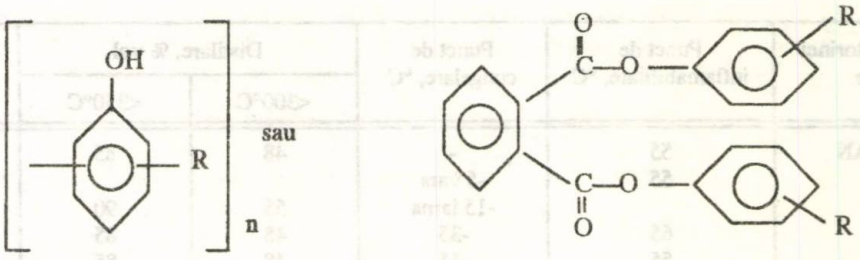
Principalii compuși chimici utilizați ca aditivi amelioratori de curgere

Aditivii pentru motorine folosiți ca amelioratori de curgere la temperaturi scăzute sunt compuși comercializați de numeroase firme, sub diverse denumiri, ca de exemplu: Keroflux (BASF), Dodiflow (Hoechst), Paraflow, Paradyne (Paramins-Exxon-Esso), Lubrizol, Amoco, OFA (Orogil-Chevron) etc. Produsele brevetate corespund unor clase diverse de compuși chimici, și anume:

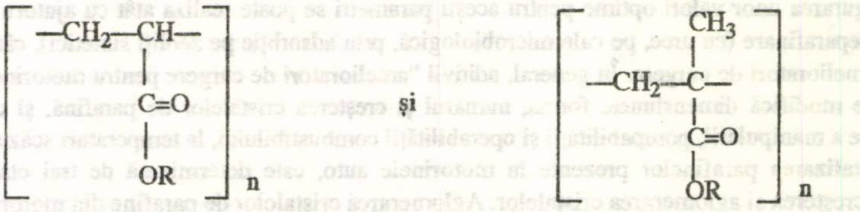
a) compuși rezultați prin reacții de alchilare Friedel-Crafts ale hidrocarburilor aromatice (naftalina) cu parafine clorurate sau cu α-olefine, având catene C_{14}-C_{24} [5,6]:



b) produşi de alchilare ai fenolului cu parafine clorurate sau α-olefine, sau de esterificare ai acestora cu anhidrida ftalică:

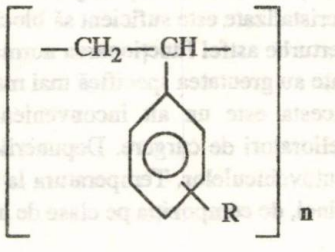


c) polimeri de tipul poliacrilaţi şi polimetacrilaţi, cu structuri:



în care *R* este un radical alchil cu C_{12} - C_{24}.

d) polistiren alchilat:



În general, molecula aditivului conţine o catenă alchil cu structură lineară, suficient de lungă pentru ca să cocristalizeze cu hidrocarburile parafinice, răspunzătoare de fenomenul congelării. Pe de altă parte, molecula aditivului trebuie să conţină şi catene izoparafinice pentru a se asigura solubilitatea şi, eventual, cicluri benzenice sau grupe polare, al căror rol este de a perturba creşterea cristalelor de parafine.

În ultimul timp s-au propus şi alte structuri de aditivi, amelioratori de curgere, care pot fi clasificate astfel:

a) copolimeri hidrocarbonaţi de tipul:
- copolimeri ai α-olefinelor cu diferite grade de polimerizare;
- terpolimeri α-olefine cu hidrocarburi vinilaromatice;

b) compuşi macromoleculari oxigenaţi de tipul:
- poliamide ale acizilor carboxilici superiori (poliamide alchenilsuccinice, succinimide);
- poliesteri vinilici ai acizilor carboxilici superiori;
- copolimeri ai esterilor vinilici, acrilici sau metacrilici cu fumaraţi;
- baze Schiff derivate din alchilnaftaline acilate sau polialchilnaftaline, condensate cu poliamine alifatice;

c) copolimeri cu structuri heterocatenare obţinuţi din copolimerizarea:
- α-olefine cu anhidridă maleică şi compuşii lor derivaţi de tip esteri sau amide;
- etilenă cu esteri vinilici (etilenă-acetat de vinil);
- alchilstiren cu metacrilaţi.

În general, aceşti aditivi corespund unor compuşi macromoleculari cu mase moleculare cuprinse între 1 000 şi 40 000, având catene provenite de la α-olefine, acizi sau alcooli superiori şi care conţin grupe funcţionale polare, ca de exemplu, hidroxil, ester, eter, amină, amidă, imidă, piridină.

Noi aditivi amelioratori ai proprietăţilor de curgere - aditivii antidepunere de parafine

Aditivii convenţionali, amelioratori ai proprietăţilor de curgere ale motorinelor, se comportă uneori nesatisfăcător în ceea ce priveşte efectul dispersant asupra parafinelor cristalizate, prezente în motorine. Ca urmare, în ultimul timp s-au elaborat numeroase brevete care descriu folosirea unor aditivi capabili să determine efecte dispersante îmbunătăţite şi simultan proprietăţi caracteristice amelioratorilor de curgere.

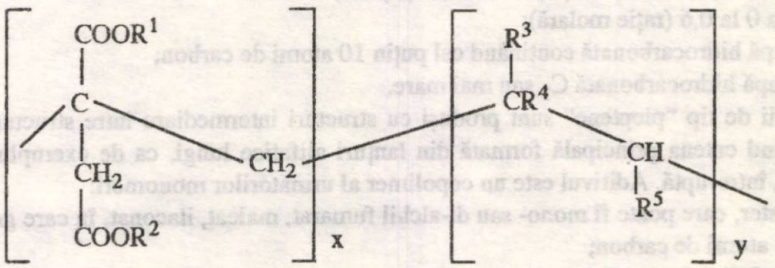
Aditivii dispersanţi sau antidepunere sunt fie produşi singulari de tip polimeric, fie compuşi monomoleculari cu rol multifuncţional care fac parte dintr-un pachet de aditivi, alături de aditivii convenţionali amelioratori de curgere.

În continuare sunt prezentaţi noi aditivi cu o configuraţie structurală care se adaptează morfologiei cristalelor de parafină, ce se formează în timpul răcirii motorinei. Dintre aceştia se pot enumera:

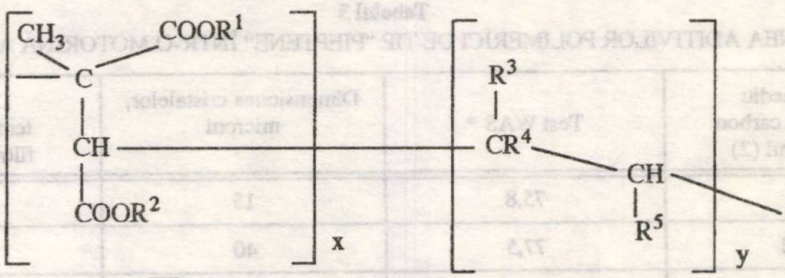
Aditivi cu structuri de tip polimeri şi copolimeri

Aditivii din această clasă, cu rol de antidepunere de parafine şi de amelioratori de curgere, sunt descrişi într-o serie de brevete ca fiind combinaţiile următorilor doi componenţi [7,8]:

1. Homopolimeri sau copolimeri cu unităţi structurale de tipul:



(I) (II)



(III) (II)

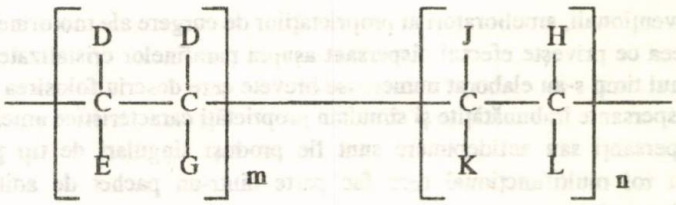
în care:

- x este un număr întreg, iar y este 0 sau un întreg şi x+y este cel puţin 2;
- R^1 şi R^2 sunt grupele alchil C_{10}-C_{30}, identice sau diferite;
- R^3reprezintă H, $-OOCR^6$, alchil C_1-C_{30}, $-COOR^6$, $-OR^6$, o grupă alchil sau aril, sau halogen;
- R^4 = H sau metil;
- R^5 = H, alchil C_1-C_{30}, sau $-COOR^6$;
- R^6 = alchil C_1-C_{22}.

Aditivul (1) poate fi un homopolimer dialchil itaconat, un copolimer de dialchil itaconat sau un copolimer de dialchil itaconat cu o α-olefină, un vinil eter, un vinil ester sau un dialchil fumarat, respectiv un dialchil maleat. Raportul între unităţile (II)/(I) şi (II)/(III) este cuprins între 0,5 şi 1,5. Masa moleculară a polimerilor se situează în domeniul 2200-5000.

Homopolimerii şi copolimerii menţionaţi se prepară prin polimerizarea monomerilor enumeraţi, în soluţie de heptan, benzen sau ciclobenzen, la temperaturi de 20-150°C, în prezenţă de iniţiatori, ca peroxid de benzoil sau azodiizobutironitril.

2. Homopolimeri sau polimeri de tip "pieptene", cu formula generală:



unde:

$D = R^7$, C(O)–OR, OC(O)–R^7, R^8C(O)–OR^7 sau OR^7;

E = H, CH_3, D sau R^8;

G = H sau D;

m = 1,0 (homopolimer) până la 0,4 (raţie molară);

J = H, R^8, grupă aril sau heterociclică, R^8CO–OR^7;

K = H, C(O)–OR^8, OC(O)–R^8, OR^8, C(O)OH;

L = H, R^8, C(O)–OR^8, OC(O)–R^8, aril, C(O)OH;

n = de la 0 la 0,6 (raţie molară);

R^7 - grupă hidrocarbonată conţinând cel puţin 10 atomi de carbon;

R^8 = grupă hidrocarbonată C_1 sau mai mare.

Polimerii de tip "pieptene" sunt produşi cu structuri intermediare între structurile lineare şi cele ramificate, având catena principală formată din lanţuri alifatice lungi, ca de exemplu polimetilen, care poate fi sau nu, întreruptă. Aditivul este un copolimer al următorilor monomeri:

a) un ester, care poate fi mono- sau di-alchil fumarat, maleat, itaconat, în care grupa alchil conţine 8-23 atomi de carbon;

b) o olefină substituită cu o grupă aril, având formula Ar–CH=CH_2, a cărei moleculă are 8-40 atomi de carbon.

Raportul molar între a) şi b) este de 1:1, iar masa moleculară a copolimerului (2) este cuprinsă între 5000 şi 50000. Eficacitatea unor aditivi antidepunere de acest tip, este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

ACŢIUNEA ADITIVILOR POLIMERICI DE TIP "PIEPTENE" ÎNTR-O MOTORINĂ AUTO [7,8]

Număr mediu de atomi de carbon în polimerul (2)	Test WAS *	Dimensiunea cristalelor, microni	Depresarea temperaturii de filtrabilitate, °C
10	75,8	15	14,0
10-12	77,5	40	14,0
12	77,5	15	14,7
12-14	86,7	16	14,5
14	88,3	40	13,7

*) Testul Wax Anti-Settling

Aditivul testat este un amestec din următorii compuşi:

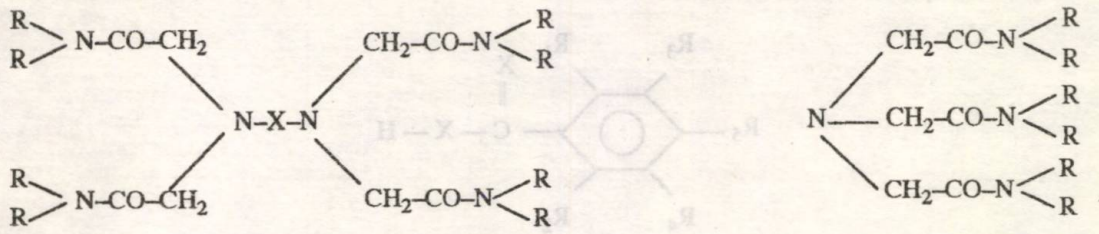
- un homopolimer al unui ester al acidului itaconic, ale cărui grupări alchil lineare au 16 atomi de carbon, cu M_n de 3500;
- un copolimer stiren-fumarat, cu diverse grupări alchil prezentate în tabelul 3, şi mase moleculare M_n cuprinse între 15000 şi 30000.

Pentru determinarea eficacităţii aditivilor antidepunere, se foloseşte testul WAS (Wax-Anti-Settling), în care se măsoară stratul de parafine depus, după 2-3 h, la temperatura de testare. Valoarea 100% reprezintă motorina fără nici o depunere.

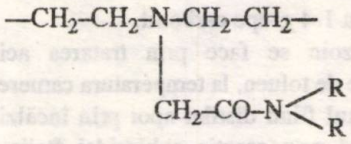
Din datele prezentate în tabelul 3 se constată că aditivul menţine în suspensie circa 75% din cristalele de parafină precipitată, cristale ale căror dimensiuni variază în domeniul 10-50 microni. Totodată se remarcă faptul că aditivul este un bun depresant al temperaturii de filtrabilitate.

Aditivi de tip derivaţi ai acizilor aminoalchilen policarboxilici

Acest tip de aditiv, descris în literatura de specialitate [9] ca fiind produsul de reacţie dintre amine sau săruri de amoniu ale aminelor şi acizi aminoalchilen policarboxilici, are structuri de felul:



în care X este un radical alchilen (linear sau ramificat), având 2-6 atomi de carbon, sau radicali de tipul:



unde R este un radical alifatic (linear sau ramificat) cu 14-24 atomi de carbon.

Structurile amidice pot proveni de la acidul etilendiaminotetraacetic sau 1,2-propilendiaminotetraacetic. Un astfel de aditiv este utilizat în motorine în proporţie de 100-500 ppm, alături de amelioratori de curgere, pe bază de copolimeri etilenă-acetat de vinil şi amelioratori de conductivitate.

Aditivii menţionaţi se obţin prin reacţia acizilor enumeraţi cu amine, la temperatura de 80-200°C, cu eliminarea continuă a apei de reacţie. Nu este necesar ca reacţia să se conducă complet la amidă, astfel că de cele mai multe ori poate fi prezentă o anumită cantitate de amină nereacţionată, sub formă de sare de amoniu. Aminele folosite sunt în general dialchilamine, în care radicalul alchil este linear şi conţine 14-24 atomi de carbon (ca de exemplu dioleilamina sau dipalmitinamina).

Cealaltă structură, prezentată anterior, se obţine prin reacţia acidului nitrilotriacetic cu dioleilamină, la 80°C. Se încălzeşte apoi 10 h la 180-190°C. Produsul de reacţie se stripează apoi la 120°C pentru eliminarea completă a apei de reacţie.

Rezultatele testelor de eficienţă efectuate pe o motorină auto, aditivată cu diferite cantităţi de amelioratori de curgere, individuali sau în amestec cu aditivii antidepunere sintetizaţi, sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

EFECTUL ADITIVILOR ANTIDEPUNERE
PE BAZĂ DE DERIVAŢI AI ACIZILOR AMINO-ALCHILEN POLICARBOXILICI [9]

Proba	Sedimente parafine, % vol.	Punct de tulburare, °C	Punct de filtrabilitate, °C
Motorină neaditivată *	-	-7	-10
Motorină + aditiv ameliorator de curgere convenţional	12	-8	-18
Motorină + aditiv convenţional + aditiv antidepunere	2	-7	-29

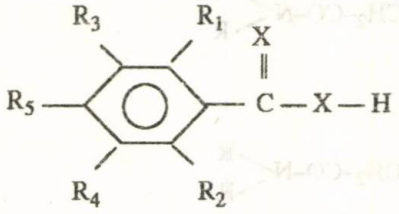
*) Răcirea motorinei s-a făcut la temperatura de –12°C, cu o viteză de 1°C/h, probele fiind păstrate la această temperatură timp de 24 h.

După cum se poate observa, volumul de sediment produs de parafine este substanţial redus prin adăugarea aditivului antidepunere. Rezultă totodată o scădere apreciabilă a temperaturii limită de filtrabilitate.

Aditivi pe bază de derivați ai acidului benzoic

O nouă compoziție de aditivi pentru ameliorarea proprietăților de curgere ale motorinelor la temperaturi scăzute [10] are la bază următorii componenți:

a) o amidă provenită de la un acid cu structura:



în care X este un atom de oxigen sau sulf, iar radicalii R_1-R_5, grupe alchil cu 1-24 atomi de carbon;

b) copolimeri etilenă-acetat de vinil, cu masa moleculară 500-50000;

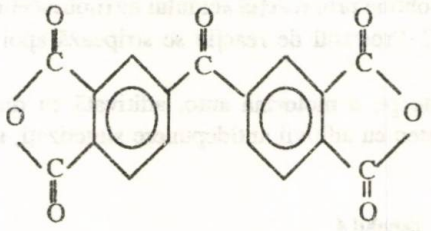
c) amida unui acid carboxilic cu 1-4 grupe carbonil.

Sinteza amidei acidului benzoic se face prin tratarea acidului 4-hidroxi-3,5-diterțiarbutil-ditiobenzoic cu dioleilamine, în soluție de toluen, la temperatura camerei. Amestecul de reacție se menține 60 min la această temperatură, toluenul fiind distilat apoi prin încălzire ușoară, sub atmosferă de azot. Amida acidului carboxilic se prepară prin reacția anhidridei ftalice cu dioleilamina, la temperaturi moderate (de 70-80°C).

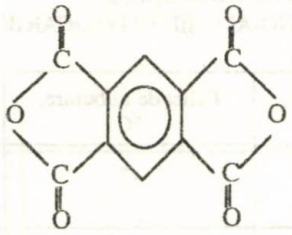
Eficacitatea acestei compoziții pachet de aditivi a fost testată pe o motorină auto cu temperatura de filtrabilitate inițială de –7°C. Astfel, prin adăugarea de 0,01% gr. aditiv a), 0,006% gr. aditiv b) și 0,016% gr. aditiv c), temperatura de filtrabilitate a motorinei a scăzut de la –7°C la –22°C.

Aditivi derivați ai dianhidridelor unor acizi policarboxilici

Aditivul are o structură stelată [11,12], a cărei parte centrală o reprezintă dianhidrida benzofenon–3,3',4,4'–tetracarboxilică (anhidridă 4,4'-carbonil-diftalică), notată DABT sau dianhidrida piromelitică (dianhidridă 1,2:4,5–benzen–tetracarboxilică–1,2,4,5), notată PMDA:



(DABT)



(PMDA)

Prin reacția dintre DABT sau PMDA și un aminoalcool (produs obținut dintr-o amină și un epoxid) rezultă structuri de tip ester cu următoarea formulă generală:

$$(DABT) - (O - \underset{\displaystyle R_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{N}} - R_1)_x$$

unde x=y+z=0,5-4;

R_1, R_3 = radicalii alchil lineari, saturați sau nesaturați, cu C_8–C_{50};

R_2=R_1 = radicali alchil cu C_1–C_{100}.

Pentru sinteza aditivului se tratează în raporturi determinate dioleilamina cu 1,2-epoxioctadecan la 160°C, timp de 24 h. Se adaugă apoi dianhidridă benzofenon-tetracarboxilică (în xilen) şi se încălzeşte la reflux (180-220°C) timp de 24 h pentru eliminarea azeotropă a apei. Compuşii volatili se elimină din mediul de reacţie la 180-220°C, după care amestecul de reacţie se filtrează la cald.

Eficacitatea aditivului, determinată pe două motorine, demonstrează îmbunătăţirea proprietăţilor de curgere ale acestora la temperaturi joase (tabelul 5).

Tabelul 5

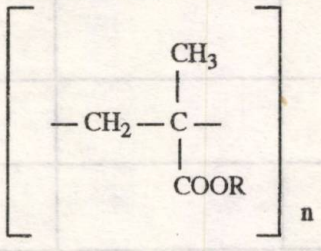
EFECTUL ADITIVILOR ANTIDEPUNERE
PE BAZĂ DE DERIVAŢI AI DIANHIDRIDEI BENZOFENON-TETRACARBOXILICE
ASUPRA PUNCTELOR DE TULBURARE ŞI DE FILTRABILITATE ALE UNOR MOTORINE [11,12]

Proba	Punct de tulburare, °C	Punct de filtrabilitate, °C
Motorina A neaditivată	-9	-13
Motorina B neaditivată	-6	-10
Motorina A + aditiv	-16	-16
Motorina B + aditiv	-14	-17

Sinteza unor aditivi ameliorați ai temperaturii limită de filtrabilitate

Problema obţinerii aditivilor depresanţi şi amelioratori ai temperaturii limită de filtrabilitate a motorinelor a fost abordată şi de colectivul de la ICERP Ploieşti. Condiţiile climaterice din România impun motorinelor auto, pe timp de iarnă, ca limită de filtrabilitate, temperaturi de –12°C şi temperaturi de congelare de minim –15 ÷ –20°C.

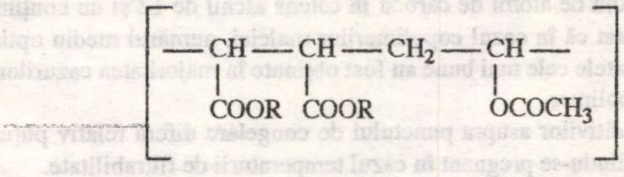
În acest scop au fost sintetizaţi un număr de aditivi pe bază de polialchilmetacrilaţi cu structuri de tipul:



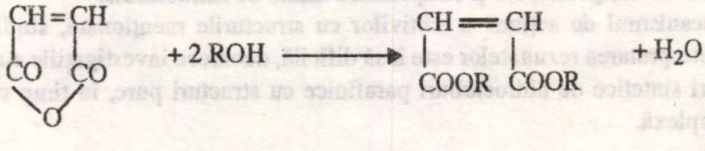
R = alchil C_{12-17}

Monomerii supuşi polimerizării s-au obţinut prin procedeul de transesterificare a metacrilatului de metil cu alcoolii 2-etil-hexilic, laurilic, cetilic şi octadecilic, în cataliză acidă. Polimerizarea esterilor nesaturaţi rezultaţi s-a efectuat în prezenţa iniţiatorilor peroxidici.

De asemenea, au fost sintetizaţi aditivi prin copolimerizarea diesterilor maleici şi fumarici cu acetat de vinil, cu structuri de tipul:



Diesterii maleici şi fumarici s-au sintetizat prin esterificarea directă a alcoolilor cu anhidridă maleică sau acid fumaric, potrivit reacţiei:



Reacţia de esterificare are loc în cataliză acidă, în prezenţa unui solvent care permite antrenarea azeotropă a apei de reacţie. În funcţie de natura alcoolilor, temperatura a fost menţinută între 100 şi 130°C, iar timpul de reacţie între 4 şi 7 h.

Esterii, astfel obţinuţi, au fost copolimerizaţi cu acetat de vinil, concentraţia acetatului de vinil în copolimer variind între 50-70% mol.

Copolimerii obţinuţi au fost testaţi pe diverse motorine în vederea stabilirii efectului depresant al temperaturii limită de filtrabilitate. Testele privind eficienţa pe diverse motorine a aditivilor sintetizaţi sunt prezentate în tabelul 6 [13]. S-a constatat că eficacitatea aditivului variază atât în funcţie de procentul de aditivare, cât şi cu natura motorinelor. Pe lângă efectul favorabil asupra temperaturii limită de filtrabilitate, toţi aceşti aditivi au simultan şi efect depresant pentru punctul de congelare.

Tabelul 6

EFECTUL ADITIVILOR CU STRUCTURI DE TIPUL POLIALCHILMETACRILAŢI ŞI AL COPOLIMERILOR MALEICI ŞI FUMARICI CU ACETAT DE VINIL, ÎN MOTORINE AUTO [13]

Proba	Fără aditiv		Cu 0,1% gr. aditiv	
	Punct congelare, °C	Punct filtrabilitate, °C	Punct congelare, °C	Punct filtrabilitate, °C
Motorina A	-10	-8		
Motorina B	-12	-3		
Motorina A + polialchilmetacrilat			-25	-11
Motorina B + polialchilmetacrilat			-27	-13
Motorina A + copolimer fumaric			-27	-15
Motorina B + copolimer fumaric			-26	-18
Motorina A + copolimer maleic			-29	-18
Motorina B + copolimer maleic			-30	-21

În cazul polialchilmetacrilaţilor, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu aditivul care are un număr mediu de 14 atomi de carbon în catena alchil. Rezultate bune s-au obţinut şi în cazul copolimerilor fumarici ce conţin un număr mediu de atomi de carbon în catena alchil de 12 şi un conţinut de acetat de vinil de 50-60% mol. S-a constatat că în cazul copolimerilor maleici, numărul mediu optim de atomi de carbon din catenă este 14. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute în majoritatea cazurilor la un conţinut de 70% mol acetat de vinil în copolimer.

Se observă că influenţa aditivilor asupra punctului de congelare diferă relativ puţin în funcţie de natura motorinei, aceasta evidenţiindu-se pregnant în cazul temperaturii de filtrabilitate.

Aditivii sintetizaţi pe bază de copolimeri ai diesterilor maleici cu acetat de vinil, satisfac necesităţile impuse motorinelor utilizate drept combustibil pentru motoarele diesel pe timp de iarnă, atât în ceea ce priveşte punctul de congelare, cât şi temperatura limită de filtrabilitate.

Privitor la mecanismul de acţiune a aditivilor cu structurile menţionate, studiile pulbicate sunt numeroase [14-19]. Interpretarea rezultatelor este însă dificilă, deoarece investigaţiile s-au făcut pe modele care conţin amestecuri sintetice de hidrocarburi parafinice cu structuri pure, în timp ce motorinele au o structură chimică complexă.

Este bine cunoscut însă faptul că, în procesul de cristalizare a parafinelor din motorine intervin trei etape succesive: nucleerea, creşterea şi aglomerarea cristalelor. Parafinele superioare sunt solubilizate de hidrocarburi inferioare. Odată cu scăderea temperaturii, creşte interacţiunea dintre moleculele de parafine. Când forţele de atracţie intermoleculare devin mai mari decât interacţiunile motorină-parafine, moleculele de parafine se combină, formând un nucleu de cristal. Dacă produsul este răcit sub temperatura de cristalizare, dimensiunile cristalelor devin foarte mari, modificând proprietăţile reologice ale soluţiei. În final, cristalele se aglomerează în particule ce pot provoca depuneri sau geluri rigide.

Luând în considerare temperatura de nucleere a amestecurilor de parafine în soluţie, s-a arătat că, întrucât lungimea lanţului parafinelor diferă cu 2-4 atomi de carbon, ele cristalizează într-o soluţie solidă. Din aceste motive, va fi dificil să se coboare temperatura sub punctul de tulburare cu ajutorul aditivilor. Prin analize termodinamice s-a explicat că se poate totuşi coborî temperatura de cristalizare a parafinelor în soluţie, folosind anumiţi polimeri sau aditivi multifuncţionali.

Creşterea cristalelor are loc pe feţele unde energia de coeziune dintre cristal şi parafinele libere este mai mare, creşterea fiind rapidă pe feţele laterale, viteza fiind cu atât mai intensă, cu cât suprasaturaţia este mai accentuată.

Parafinele pot cristaliza sub forma a diferite structuri ordonate, în straturi mono- sau multimoleculare şi în care catenele sunt aliniate unele faţă de altele paralel, astfel încât grupele metil terminale se află în planuri paralele, perpendiculare sau oblice faţă de axele catenei. Sunt descrise patru tipuri structurale corespunzătoare geometriei cristalelor de parafine: hexagonal, ortorombic, monoclinic şi triclinic.

Mecanismul de acţiune al aditivilor antidepunere nu este complet stabilit, dar progresele metodelor de investigare din cristalografie şi din termodinamică permit înţelegerea fenomenelor din ce în ce mai bine.

Aditivii destinaţi motorinelor cu efect antidepunere de parafine acţionează în momentul creşterii cristalelor, stopând acest fenomen în orice direcţie şi limitând dimensiunea cristalului la ordinul micronilor. Prin crearea unei multitudini de cristale cu dimensiuni mici, capabile să treacă prin filtru, aceşti aditivi previn înfundarea filtrului.

Lucrul acesta este posibil deoarece funcţiile aditivului sunt multiple: mai întâi produce un mare număr de nuclee; în al doilea rând limitează creşterea cristalului prin adsorbţie pe feţele cristalelor aflate în creştere; în al treilea rând, previne aglomerarea acestor cristale fine, printr-un efect de genul repulsiei electrostatice, sub influenţa grupelor polare. Formarea şi creşterea cristalelor de parafine în motorine, în apropierea punctului de tulburare, precum şi influenţa aditivilor, sunt redate în figura 1.

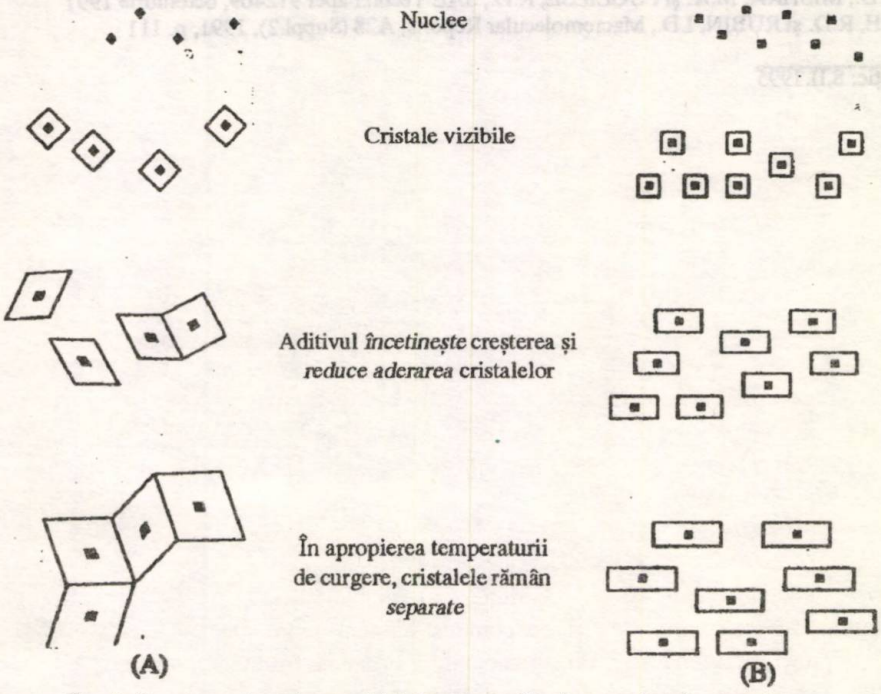


Fig. 1. Formarea şi creşterea cristalelor de parafine în motorine, în apropierea punctului de tulburare, şi rolul aditivilor
A - motorină neaditivată; *B* - motorină cu ameliorator de curgere

Concluzii

În cadrul lucrării se prezintă tipurile de aditivi comercializați, folosiți pentru ameliorarea proprietăților de curgere ale motorinelor auto, la temperaturi scăzute. Sunt prezentate, de asemenea, noi structuri de aditivi amelioratori ai proprietăților de curgere a motorinelor.

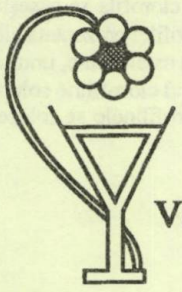
Este descrisă sinteza unor aditivi de tip polialchilmetacrilați, copolimeri ai diesterilor maleici sau fumarici cu acetat de vinil, aditivi care satisfac cerințele impuse motorinelor auto utilizate drept combustibili diesel, în condițiile climaterice din România, precum și mecanismul de acțiune al acestora.

Bibliografie

1. DIEMAND, D., Automotive Fuels at Low Temperatures, Cold Regions Technical Digest, **91**, nr. 2, 1991
2. ANGHELACHE, I., Noi combustibili pentru automobile, Ed. Tehnică, București, 1993
3. DAWANS, F. și PARC, G., Advances in Polymer Additives for Petroleum Products, Proc. Int. Conf. Pet. Refin. Petrochem. Processes, 1991, p. 393
4. LEWTAS, K. și TACK, R.D., Adv. Ind. Cryst., 1991, p. 166
5. DENIS, J., Rev.de l'Inst.Franc. du Petrole, **42**, nr. 3, 1987, p. 385
6. DENIS, J. și DURAND, J.-P., Rev.de l'Inst.Franc. du Petrole, **46**, nr. 5, 1991, p. 637
7. LEWTAS, K. și BLAND, J.D., Brevet PCT WO 91/16407, 1991
8. KENWARD, R.E.M. și JACKSON, G., Brevet PCT WO 93/04148, 1993
9 OPPENLAENDER, K., WEGNER, B., BARTHOLD, K., SCHWARTZ, E., BUETTNER, E. și SCHRAMM, M., Brevet SUA nr. 5 071 445, 1991
10. FELDMAN, N., și HABEEB, J.J., Brevet SUA nr. 5 094 666, 1992
11. BAILLARGEON, D.J., CARDIS, A.B. și HECK, D.B., Brevet SUA nr. 5 156 655, 1992
12. BAILLARGEON, D.J., CARDIS, A.B. și JOHNSON, S., Brevet WO 92 09674, 1992
13. CRIȘAN, L., BALLIU, S. și DRAGOMIRESCU, A.I., Compuși macromoleculari utilizați ca depresanți și amelioratori ai temperaturii limită de filtrabilitate a motorinelor, Sesiunea de comunicări științifice, Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, 1992
14. CLAUDY, P., LETOFFE, J.M., BONARDI, B., VASSILAKIS, D. și DAMIN, B., Fuel, **72**, nr. 6, 1993
15. KERN, R. și DASSONVILLE, R., J. of Crystal Growth, **116**, 1992, p. 191
16. EL-GAMAL, I.M. și EL-MANSEY, I.M., Erdol und Kohle, **46**, nr. 11, 1993, p. 418
17. BRECEVIC, L., Kem.Ind., **42**, nr. 4, 1993, p. 95
18. RUBIN, I.D., MISHRA, M.K. și PUGLIESE, R.D., SAE Techn.Paper 912409, octombrie 1991
19. PUGLIESE, R.D. și RUBIN, I.D., Macromolecular Reports, **A28** (Suppl.2), 1991, p. 111

Intrat în redacție: 8.II.1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Urzica

Principii active

Plantă perenă, ierboasă, urzica, denumită științific Urtica dioica, este o specie răspândită în toată țara, din zona de câmpie până în zona alpină. Ea apare spontan mai ales în locuri cu soluri bogate în azot, pe gunoaie pe lângă stâne, grajduri, case pe malul apelor sau tăieturi de pădure.

Plantă puțin pretențioasă și desconsiderată de necunoscători, urzica este o plantă valoroasă, fiind mult utilizată în industria cosmetică, farmaceutică, precum și în alimentație. Culeasă din primăvară până în toamnă, frunzele de urzică (Urticae folium) sau întreaga parte aeriană a plantei (Urticae herba) este exportată în mari cantități pentru industria de medicamente europeană.

Printre virtuțile terapeutice ale urzicii se menționează, de obicei, acțiuni: antiinflamatoare, diuretică, hemostatică, antiseptică, hipoglicemiantă, astringentă, depurativă , galactogogă, revulsivă, vermifugă, antiacneică și antieczematoasă [1-3]. Urzica este o importantă plantă alimentară, fiind reconstituantă și vitaminizantă.

Proprietățile terapeutice menționate se datorează multiplelor clase de compuși existenți în plantă.

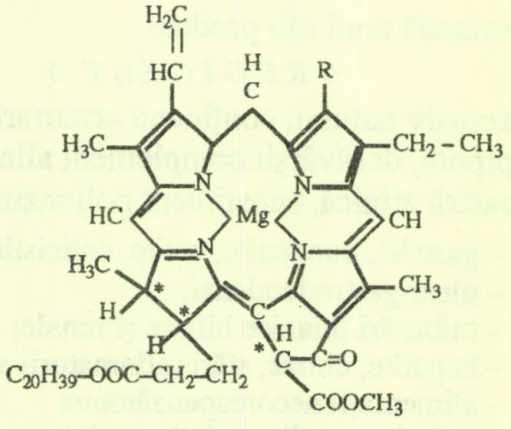
β-Carotenul, alături de alți derivați carotenoidici (luteină, licopină etc.) sunt de o deosebită importanță. Pe lângă efectul său de provitamină A și E, β-carotenul intervine în numeroase procese redox, ca și în procesele de fecundație ale plantelor. Există date de literatură [4] conform cărora β-carotenul și derivații săi prezintă proprietăți "reversoare", inversând procesele de malignizare celulară, fiind utilizat în tratamente anticanceroase moderne.

β-Carotenul este și un colorant alimentar lipsit de toxicitate, care acționează ca provitamină A.

Conținutul în β-caroten al frunzelor de urzică este mult dependent de perioada de recoltare; începând din primăvară timpurie, acesta crește continuu până în luna mai, în lunile următoare constatându-se descreșteri ale acestor valori.

Extracția carotenoizilor se realizează utilizând solvenți ca eter de petrol sau metanol anhidru, la evaporarea solventului obținându-se un amestec de carotenoizi cu clorofilă. Separarea acestora se realizează prin fracționare Craig sau cromatografie de coloană cu Al_2O_3, $MgCO_3$ sau $CaCO_3$. Recristalizarea β-carotenului dintr-un amestec de eter de petrol și metanol 100:1 duce la obținerea unui produs pur.

Clorofila, un alt constituent al frunzelor de urzică, însoțește de obicei carotenul și xantofilele, toate fiind incluse în cloroplaste și plasate între discuri (granele) formate din proteine și lipide. În stare nativă clorofila se găsește sub formă de cloroplastină, o cromoproteidă formată din clorofilă și proteina plastină. Formula clorofilei prezentată alăturat (în varianta a și b) conține un nucleu porfirinic, complexat cu magneziu și două resturi acide esterificate, unul cu un alcool superior, fitolul, celălalt cu alcool metilic. Aceștia hidrolizează în mediu alcalin, formând clorofiline solubile în apă, săruri de sodiu ale acizilor rezultați prin saponificare. Forme solubile de clorofilă, clorofilinele se folosesc în cosmetică și industria alimentară.



R = CH_3 (clorofilă *a*)
R = CHO (clorofilă *b*)

Mult discutate în ultimul timp pentru activitatea lor imunomodulatoare sunt lecitinele și polihalozidele din urzică. Cercetări recente [5] au dus la izolarea din rădăcina de urzică a unui complex lecitinic "Urtica dioica aglutinina - UDA", format din șase lecitine capabile să prolifereze limfocitele, explicând astfel efectul benefic al preparatelor din rădăcină de urzică asupra hipertrofiei de prostată. Lecitine asemănătoare au fost izolate și din germenii de grâu, constatându-se că acestea, ca și "UDA", au o remarcabilă afinitate pentru țesuturile displazice ale prostatei.

Trebuie, de asemenea, menționat faptul că din extractul apos al rădăcinilor de urzică a fost izolată o fracțiune polihalozidică brută, care, prin purificare, a dus la patru polizaharide având activitate imunostimulatoare și antiflogistică.

Există însă teorii mai vechi, care leagă efectul preparatelor din rădăcina de urzică asupra hipertrofiei de prostată cu prezența unor compuși triterpenici de tip steroidic (β-sitosterol, Δ-7-steroli, 7α și 7β-hidroxisitosterol și glicozidele acestora, sau de tip pentaciclic din grupul acidului oleanolic, care ar inhiba specific receptorii globulinei fixatoare de hormoni sexuali.

Având în vedere toate aceste cercetări, se apreciază că acțiunile menționate nu sunt rezultatul unui singur principiu activ, ci al unui fitocomplex din urzică, care include în sine lecitine, polihalozide, derivate de tip steroidic și chiar carotenoizi, alături de alți compuși.

Frunzele de urzică conțin numeroși acizi organici (formic, acetic, pantotenic, folic). Acțiunea vezicantă a frunzelor crude de urzică se leagă, de obicei, de prezența acidului formic a unei enzime și a unei toxalbumine. În secreția perilor urticaceelor s-au identificat, de asemenea, indolil alchilamine de tipul serotoninei alături de histamină și acetilcolină.

Frunzele de urzică conțin numeroase proteine și aminoacizi alături de variate vitamine (A, B_2, C, E, K), ele fiind folosite în alimentația bolnavilor, astenicilor, a copiilor cu debilitate fizică, a femeilor însărcinate.

O matrice de oligoelemente, din care se menționează de obicei Ca, Fe, Mg, Si [7] completează lista principiilor active din urzică, contribuind la efectele benefice ale plantei asupra organismului uman.

Bibliografie

1. MESSEGUE, M., Mon herbier de Santé, Ed. Laffont Tchou, Paris, 1980
2. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Ed.F & Stil Commerce, București, 1995
3. CIULEI, I. și GRIGORESCU, E., Plante medicinale, fitochimie și fitoterapie, Ed. Medicală, București, 1993
4. NEAMȚU, G., Pigmenți carotenoidici și metaboliți, Ed. Ceres, București, 1986
5. WAGNER, H., Phytochemistry, **27**, nr. 8, 1988, p. 2511
6. WAGNER, H., Planta medica, **55**, nr. 5, 1989, p. 2379
7. ***, Chemical Abstracts, **120**, 53261 p, 1994

Liliana Manea

ION BOLOCAN
EUGENIA CUIBAN
FLAVIAN CUIBAN

Piroliza etanului şi propanului cu adaos de petrol

C.Z.: 66.092

Thermal decomposition of ethane and propane with kerosene addition (10% mol) was studied in the range 800-840°C and reaction time 0.2-1.3 sec. Addition of kerosene in large amounts has a strong inhibiting effect on the pyrolisis of ethane, while the pyrolysis of propane is only weakly inhibited for moderate temperature. The decrease of yield in ethylene and the increase of yields in propylene, butenes and butadiene are due to the higher potential in C_3-C_4 hydrocarbons of kerosene. The large deviation of the yields from additivity in the pyrolysis of ethane with kerosene is explained by the interaction of hydrogen atoms from ethane decomposition with hydrocarbons from kerosene. The type and the concentration of chaincarrying radicals are less affected by kerosene addition in the pyrolysis of propane and the calculated yields do noy differ significantly from the experimental values.

Piroliza hidrocarburilor gazoase şi lichide se face în cuptoare separate fapt care permite obţinerea de randamente maxime în olefine inferioare şi cicluri mai mari de funcţionare a cuptoarelor între două decocsări. Cuptoarele de piroliză funcţionează însă la capacitate redusă, sau sunt oprite frecvent datorită deficitului de materii prime fapt care determină creşterea costurilor de exploatare. O modalitate de a menţine cuptoarele de piroliză în funcţionare este de a suplimenta materiile prime gazoase cu fracţiuni petroliere lichide în perioadele deficitare în materii prime. Acest mod de prelucrare impune alegerea concentraţiilor optime de fracţiuni lichide, precum şi a parametrilor reactorului de piroliză pentru care influenţa reciprocă a hidrocarburilor cu mase moleculare diferite să fie avantajoasă procesului.

Piroliza separată a hidrocarburilor gazoase şi lichide este intens studiată în literatură. Piroliza unor amestecuri de hidrocarburi gazoase şi fracţiuni petroliere lichide a fost mai puţin studiată în literatură şi numai pentru concentraţii mici ale hidrocarburilor în amestec. Studiile anterioare [1,2] au demonstrat că adaosul unor concentraţii mici de *n*-parafine şi izoparafine lichide (3% mol) exercită un efect promotor asupra descompunerii etanului şi propanului fără ca să determine intensificarea semnificativă a depunerilor de cocs în reactor.

În această lucrare s-a studiat comportarea la copiroliză a etanului şi propanului cu concentraţii mari de petrol (circa 30% gr.) cu scopul de a stabili cum se modifică conversia şi randamentele produşilor comparativ cu piroliza singulară a etanului şi propanului.

Condiţii de experimentare şi prelucrarea datelor

S-au efectuat în laborator experienţe de piroliză a petrolului cu diluţie de abur (0,74 gr. abur/gr. hidrocarburi), precum şi piroliza etanului şi propanului cu adaos de 10% mol petrol. Această concentraţie reprezintă aproximativ 34% gr. pentru amestecul cu etan, respectiv 25% gr. pentru amestecul propan - petrol. Etanul şi propanul au avut grade de puritate de 99,5, respectiv 99,3%. S-a experimentat o fracţiune de petrol hidrofinat de provenienţă industrială, cu caracteristicile prezentate în tabelul 1. Experimentările s-au efectuat în sistem dinamic, la presiune atmosferică, într-un reactor de cuarţ descris în lucrarea [3].

Dr. ing. ION BOLOCAN, ing. EUGENIA CUIBAN şi prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Universitatea "Petrol şi Gaze" Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE FRACȚIUNII DE PETROL

d_4^{20}	Interval de distilare, °C	$\overline{M}$	Compoziția, % gr			
			n-alcani	izoalcani	cicloalcani	hidrocarburi aromatice
0,7466	169-235	138	9,90	44,00	42,62	3,48

Domeniul de temperatură investigat a fost cuprins între 800 și 840°C, iar timpul de reacție între 0,2-1,3 s. Produșii gazoși au fost analizați gaz cromatografic. Hidrocarburile C_2-C_4 s-au separat pe o coloană de alumină activă cu o lungime de 4 m și diametrul interior de 4 mm, iar metanul și hidrogenul pe o coloană de cărbune activ cu o lungime de 2 m și diametrul interior de 4 mm.

Conversia în produși gazoși la piroliza petrolului s-a calculat cu relația:

$$Xg = \frac{\text{gr. petrol alimentat-gr. fr. lichidă la ieșire}}{\text{gr. petrol alimentat}} \times 100$$

Conversia și randamentele produșilor la piroliza etanului și propanului cu adaos de petrol au fost calculate folosind bilanțul pe atomi de carbon:

$$X = \frac{\text{gr. C din materia primă transformată}}{\text{gr. C din materia primă alimentată}} \times 100$$

$$\eta_i = \frac{\text{gr. C din materia primă transformată în produsul "}i\text{"}}{\text{gr. C din materia primă alimentată}} \times 100$$

Timpul de reacție s-a calculat cu relația: $\tau = Ve/V$, iar volumul echivalent al reactorului s-a calculat cu metoda Hougen-Watson, pe baza profilului de temperatură al reactorului.

Piroliza petrolului cu diluție de abur

Conversia este influențată îndeosebi de creșterea temperaturii, în timp ce influența timpului de reacție este mai redusă pentru toate temperaturile investigate (fig. 1). Pentru o valoare a timpului echivalent de reacție de 0,5 s, conversia este egală cu 69% la 800°C; 74% la 820°C, respectiv 82% la 840°C. Influența timpului de reacție este mai pronunțată la temperaturi joase, comparativ cu temperaturile mai ridicate.

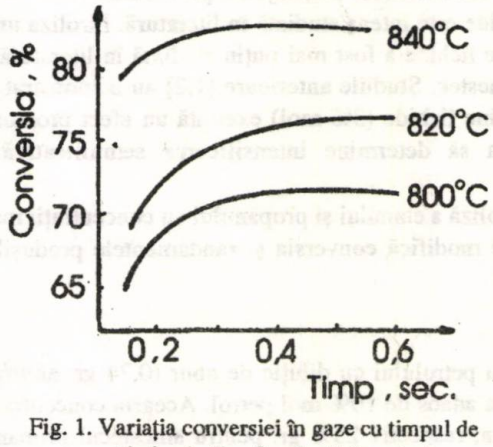


Fig. 1. Variația conversiei în gaze cu timpul de reacție la piroliza fracțiunii de petrol

Astfel, pentru o creștere a timpului de la 0,2 la 0,5 s, conversia crește cu aproximativ 5% la 820°C și cu numai 1-2% la 840°C.

Principalii produși de reacție gazoși sunt: etena, propena, metanul, etanul, hidrogenul, butenele și butadiena. Randamentul de etenă crește continuu cu conversia, fără să se înregistreze o tendință de aplatizare a curbei în zona conversiilor mai ridicate. Randamentul de etenă (fig. 2) este egal cu 18% pentru o conversie de 65%, respectiv 23% la o conversie de 80%. Randamentele de propenă sunt relativ ridicate: 19,5% la o conversie de 70%, respectiv 22,6% pentru X=80% (fig. 2.) Randamentul de metan crește exponențial în domeniul de severitate investigat (fig. 3). Randamentele de butene și butadienă (fig. 4) sunt aproximativ 7,3%, respectiv 7,8%, pentru o conversie de 70%.

Se mai remarcă faptul că randamentul de butadienă crește practic linear cu conversia spre deosebire de curba de variație a butenelor, care își reduce panta la conversii mari. Randamentul de etan crește cu conversia și este egal cu circa 6% pentru X = 80% (fig. 3). Conținutul în hidrocarburi aromatice al fracțiunilor C_5^+ condensate la ieșirea din reactor este de circa 2% benzen, 11,5% toluen, 1% etilbenzen, 2,5% xileni.

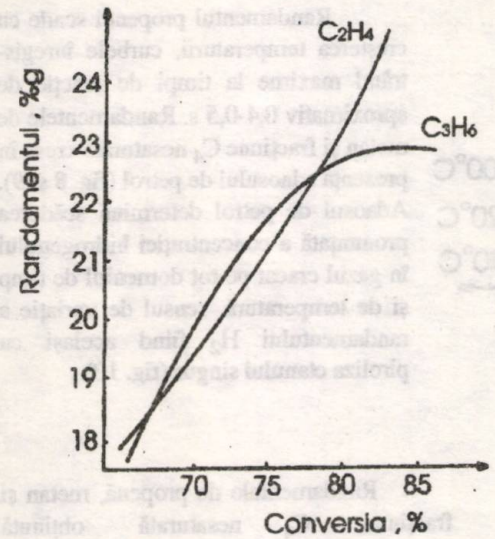


Fig. 2. Variația randamentelor în etenă și propenă cu conversia la piroliza fracțiunii de petrol

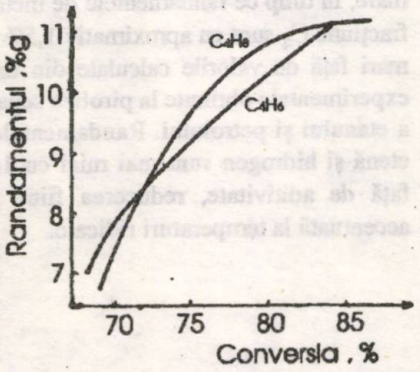


Fig. 4. Variația randamentelor în butene și butadienă la piroliza fracțiunii de petrol

Piroliza etanului cu adaos de petrol

Adaosul de petrol determină scăderea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură investigat (fig. 5). Se remarcă faptul că efectul petrolului asupra conversiei se accentuează odată cu creșterea temperaturii și a timpului de reacție. Pentru un timp de reacție de 0,5 s, conversia scade cu aproximativ 10% la 840°C și numai cu 6% în cazul temperaturii de 800°C. Randamentul de etenă scade la copiroliza etanului cu fracțiune de petrol (fig. 6), efectul fiind mai pronunțat pentru timpi scurți de reacție (randamentul C_2H_4 scade cu circa 5% la 840°C și timp de reacție de 0,5 s). Randamentele de propenă obținute la copiroliza etanului cu petrol (fig. 7) sunt de aproximativ 6-12%, comparativ cu numai 1-2% cât se înregistrează la piroliza etanului singur.

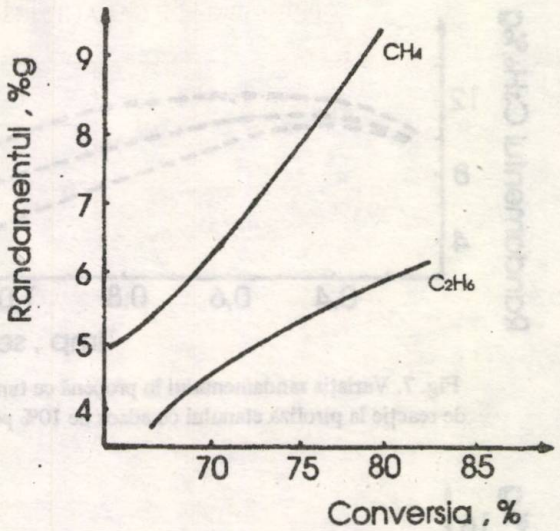


Fig. 3. Variația randamentelor în metan și etan la piroliza fracțiunii de petrol

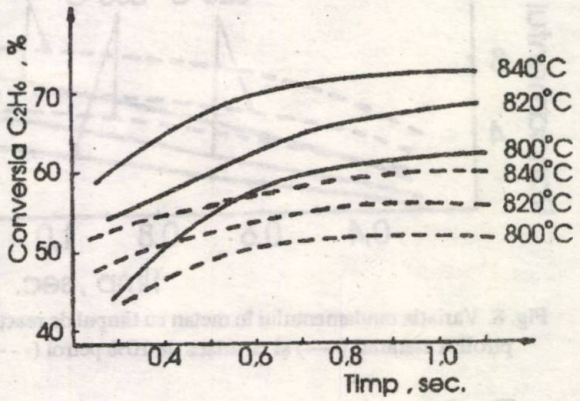


Fig. 5. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

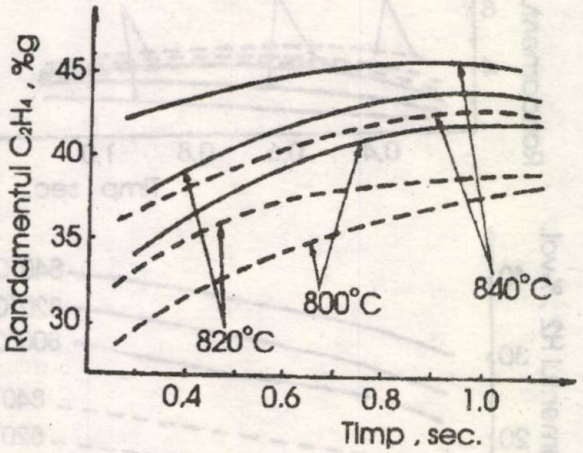


Fig. 6. Variația randamentului în etenă cu timpul de reacție la piroliza etanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

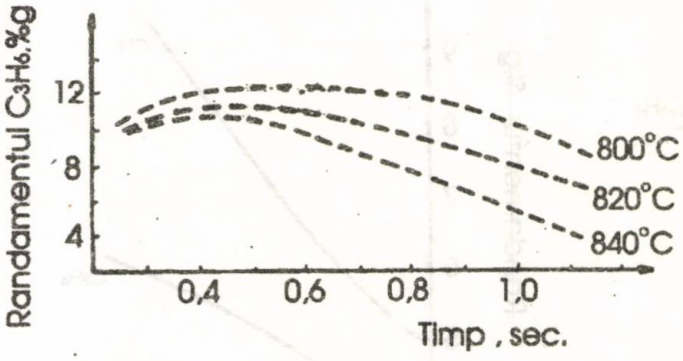


Fig. 7. Variația randamentului în propenă cu timpul de reacție la piroliza etanului cu adaos de 10% petrol

Randamentul propenei scade cu creșterea temperaturii, curbele înregistrând maxime la timpi de reacție de aproximativ 0,4-0,5 s. Randamentele de metan și fracțiune C_4 nesaturată cresc în prezența adaosului de petrol (fig. 8 și 9). Adaosul de petrol determină scăderea pronunțată a concentrației hidrogenului în gazul cracat pe tot domeniul de timp și de temperatură, sensul de variație a randamentului H_2 fiind același cu piroliza etanului singur (fig. 10).

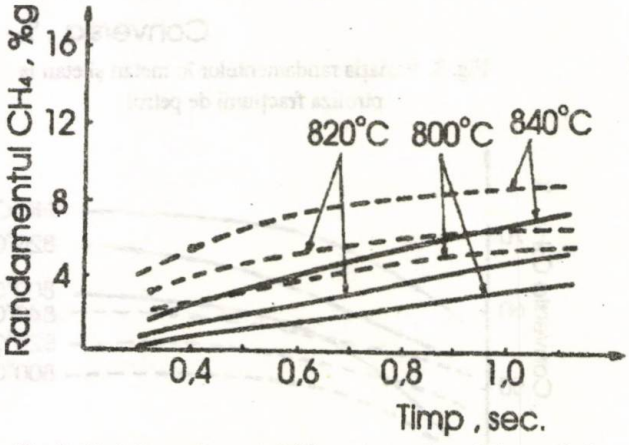


Fig. 8. Variația randamentului în metan cu timpul de reacție la piroliza etanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

Randamentele de propenă, metan și fracțiune C_4 nesaturată obținută experimental sunt mai mari comparativ cu valorile calculate prin aditivitate. Astfel randamentul propenei este cu circa 8% mai mare, în timp ce randamentele de metan și fracțiune C_4 sunt cu aproximativ 1,5% mai mari față de valorile calculate din datele experimentale obținute la piroliza separată a etanului și petrolului. Randamentele de etenă și hidrogen sunt mai mici cu 1-3% față de aditivitate, reducerea fiind mai accentuată la temperaturi ridicate.

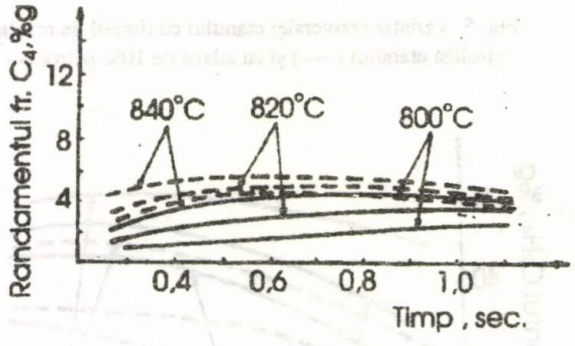


Fig. 9. Variația randamentului în fracțiune C_4 nesaturată la piroliza etanului (——) și cu adaos de 10%petrol (- - -)

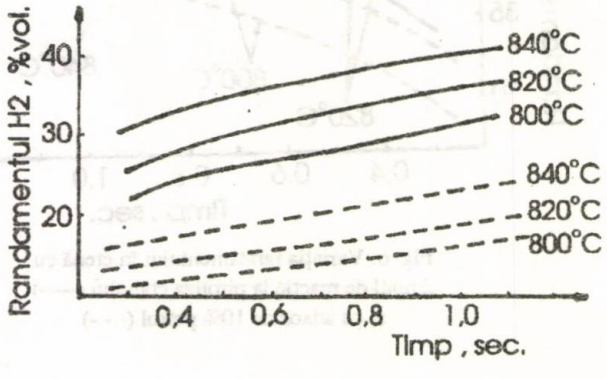


Fig.10. Variația randamentului în hidrogen cu timpul de reacție la piroliza etanului (——) și cu adaos de 10%petrol (- - -)

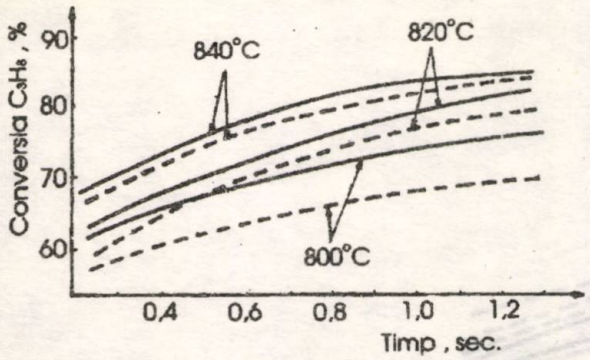


Fig. 11. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

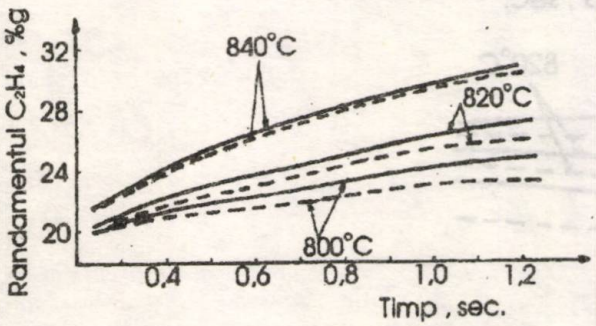


Fig. 12. Variația randamentului în etenă cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

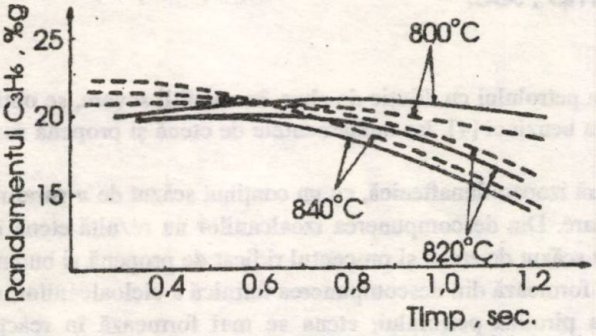


Fig. 13. Variația randamentului în propenă cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

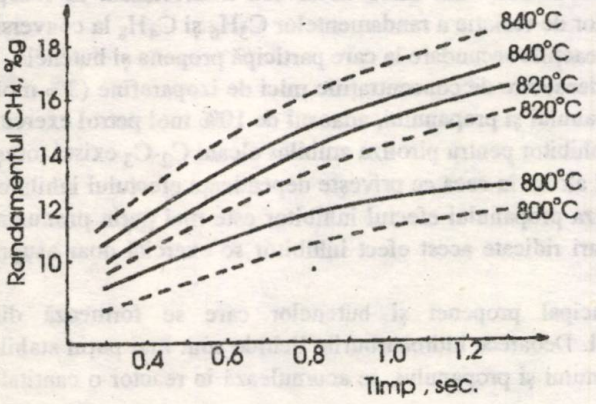


Fig. 14. Variația randamentului în metan cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

Piroliza propanului cu adaos de petrol

Spre deosebire de comportarea etanului, la piroliza propanului în amestec cu petrol, conversiile propanului scad în mai mică măsură, efectul petrolului fiind dependent de temperatură și timpul de reacție (fig. 11).

Astfel, pentru un timp de reacție de 0,5 s, conversia propanului scade cu circa 6% la 800°C respectiv cu 3% la 820°C, în timp ce pentru temperatura de 840°C, conversia nu se modifică semnificativ comparativ cu piroliza propanului singur. La temperatură ridicată (840°C) randamentul în etenă nu se modifică practic, în timp ce pentru temperaturi moderate (800-820°C), randamentul etenei scade ușor pe tot domeniul de timp investigat (fig. 12). Pentru valori ale timpului de reacție mai mari de 0,5 s, adaosul de petrol determină creșterea randamentului de propenă la temperaturile de 820-840°C, în timp ce la 800°C randametul de propenă obținut la copiroliza cu petrol este mai mic comparativ cu piroliza propanului singur (fig. 13).

La timpi mai mici de 0,5 s adaosul de petrol determină creșterea randamentului de propenă pentru toate temperaturile investigate. Randamentul de metan (fig. 14) scade în prezența petrolului la temperaturi de 800-820°C, în timp ce la 840°C randamentul de metan obținut la copiroliză este mai ridicat. Adaosul de petrol determină creșterea randamentului fracțiunii C_4 nesaturate (fig.15), respectiv scăderea randamentului de hidrogen (fig. 15) pe tot domeniul de timp și temperatură. Randamentul de propenă obținut experimental la piroliza amestecului este mai mare cu 1-3% comparativ cu randamentul calculat prin aditivitate, creșterea fiind mai mare la temperatura de 840°C. Randamentul de fracțiune C_4 este mai mic decât randamentul determinat aditiv, diferența fiind mai mare odată cu creșterea temperaturii. Randamentele de etenă și metan obținute experimental nu diferă semnificativ comparativ cu valorile calculate prin aditivitate.

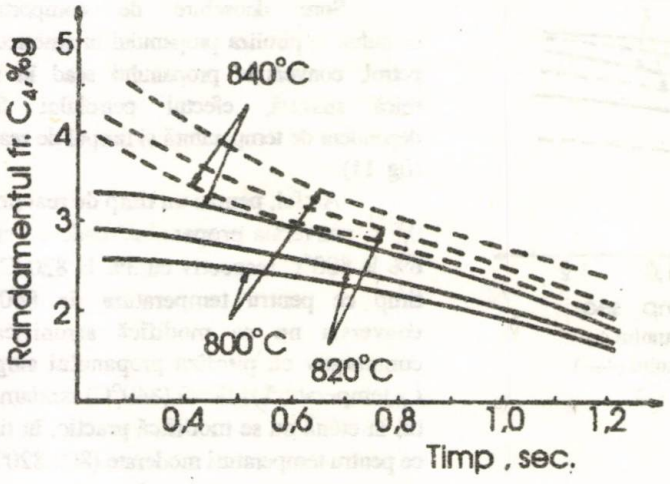


Fig. 15. Variația randamentului în fracțiune C_4 nesaturată cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

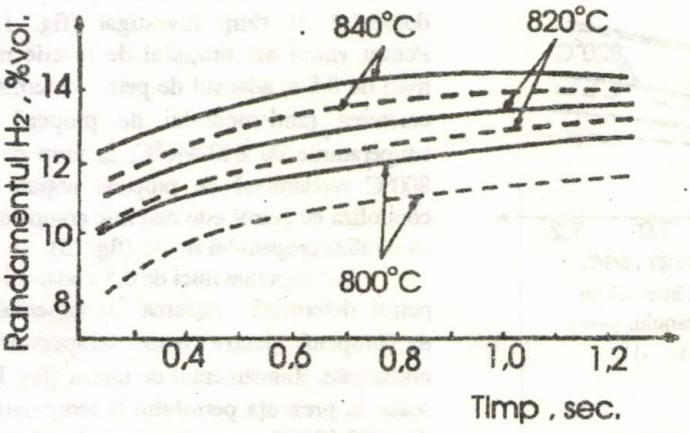


Fig. 16. Variația randamentului în hidrogen cu timpul de reacție la piroliza propanului (——) și cu adaos de 10% petrol (- - -)

Rezultate și discuții

Din datele prezentate rezultă că la piroliza petrolului cu diluție de abur, în condiții severe, se obțin conversii mari, comparabile cu cele de la piroliza benzinei [4], iar randamentele de etenă și propenă sunt practic egale în domeniul de severitate investigat.

Fracțiunea de petrol pirolizată este de natură izoparafinnaftenică, cu un conținut scăzut de *n*-parafine (circa 10% gr.) și cu un interval îngust de distilare. Din descompunerea izoalcanilor nu rezultă etenă în etapele primare, ceea ce explică procentul relativ scăzut de etenă și procentul ridicat de propenă și butene la piroliza petrolului singur. O parte din etenă se formează din descompunerea termică a cicloalcanilor, al căror potențial în etenă este relativ ridicat. La piroliza petrolului, etena se mai formează în reacții secundare de descompunere a propenei și a butenelor formate în etapele primare. Faptul că randamentele de propenă și butene cresc continuu cu severitatea de reacție la piroliza petrolului sugerează că proporția de propenă și butene care se formează este în realitate mai mare decât cea transformată în reacții secundare. Tendința de micșorare a pantei curbelor de variație a randamentelor C_3H_6 și C_4H_8 la conversii ridicate, arată că la severități mari se intensifică reacțiile secundare la care participă propena și butenele.

Rezultatele obținute evidențiază că, spre deosebire de concentrațiile mici de izoparafine (3% mol) care acționează ca promotori ai descompunerii etanului și propanului, adaosul de 10% mol petrol exercită un efect inhibitor. Deși petrolul se comportă ca inhibitor pentru piroliza ambilor alcani C_2-C_3 există totuși diferențe remarcabile între comportarea celor doi alcani în ceea ce privește dependența efectului inhibitor de temperatură și de timpul de reacție. La piroliza propanului efectul inhibitor este mai puțin pronunțat comparativ cu piroliza etanului, iar la temperaturi ridicate acest efect inhibitor se exercită doar asupra descompunerii etanului.

Efectul inhibitor se datorează în principal propenei și butenelor care se formează din descompunerea hidrocarburilor prezente în petrol. Deoarece hidrocarburile lichide sunt mai puțin stabile termic rezultă că premergător descompunerii etanului și propanului, se acumulează în reactor o cantitate

însemnată de propenă şi butene, ceea ce fac ca descompunerea în etapele primare a etanului şi propanului să decurgă în prezenţa acestor alchene.

Influenţa reciprocă a hidrocarburilor prezente în amestec este evidenţiată şi de abaterea de la aditivitate înregistrată experimental. Abaterea faţă de aditivitate este mai mare la copiroliza etanului cu petrol, comparativ cu piroliza propanului pentru care valorile experimentale diferă puţin faţă de valorile calculate aditiv. În cazul descompunerii etanului cu adaos de petrol, abaterile de la aditivitate se pot explica prin modificarea mai pronunţată a lanţului reacţiilor de descompunere a hidrocarburilor prezente în petrol datorită creşterii concentraţiei atomilor de hidrogen rezultaţi din descompunerea etanului. Propagarea descompunerii termice a propanului se face într-o măsură însemnată prin intermediul radicalilor metil care reprezintă totodată una din principalele specii propagatoare de lanţ pentru descompunerea hidrocarburilor din petrol. Astfel, dacă se ţine seama că tipul speciilor propagatoare de lanţ se modifică mai puţin la copiroliza propanului cu petrol, comparativ cu piroliza lor separată, abaterea mai redusă de la aditivitate în acest caz este explicabilă.

Comportarea diferită a etanului şi propanului la copiroliza cu petrol în condiţii similare celor industriale sugerează că, în cazul etanului, este contraindicată piroliza în prezenţa unor concentraţii mari de petrol datorită, în principal, reducerii conversiei şi a randamentului de etenă. Pentru piroliza propanului se poate lua în considerare alternativa copirolizei cu cantităţi mari de petrol în perioadele în care există deficit de materii prime, dar se impune urmărirea duratei de funcţionare între două decocsări care se poate reduce în aceste condiţii.

Concluzii

- Adaosul de petrol determină scăderea pronunţată a conversiei şi a randamentului de etenă la piroliza etanului, concomitent cu creşterea randamentelor de propenă şi fracţiune C_4 nesaturată.

- Efectul inhibitor al petrolului asupra descompunerii propanului se exercită doar la temperaturi moderate (800-820°C), iar acest efect inhibitor este mai puţin pronunţat faţă de piroliza etanului. La temperatură ridicată (840°) adaosul de petrol în concentraţii mari nu modifică semnificativ conversia propanului şi rendamentul de etenă.

- Efectul inhibitor al petrolului se datorează propenei şi butenelor rezultate din descompunerea sa primară, care ulterior reacţionează preponderent cu atomii de hidrogen generaţi din descompunerea alcanilor.

Notaţii

X_g - conversia în produşi gazoşi la piroliza petrolului, %;
X - conversia la piroliza etanului şi propanului, %;
η - randamentul, %;
τ - timpul echivalent de reacţie, s;
V_e - volumul echivalent al reactorului (cm^3);
V - debitul volumetric la temperatura şi presiunea de lucru ($cm^3.s^{-1}$).

Bibliografie

1. ALBU, M., DIMITRIU, R. şi CUIBAN, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 7, 1984, p. 586
2. BOLOCAN, I., CUIBAN, E. şi CUIBAN, F.,Rev. Chim. (Bucureşti), **44**, nr. 6, 1993, p. 515
3. BOLOCAN, I. şi CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **36**, nr. 4-7, 1991, p. 819
4. ZDONIK, B.S., GREENE, J.E. şi HALEE, P.L., Manufacturing Ethylene, Petroleum Publishing Company, SUA, 1970

Intrat în redacţie: 21 XII 1994

TARKO LASZLO

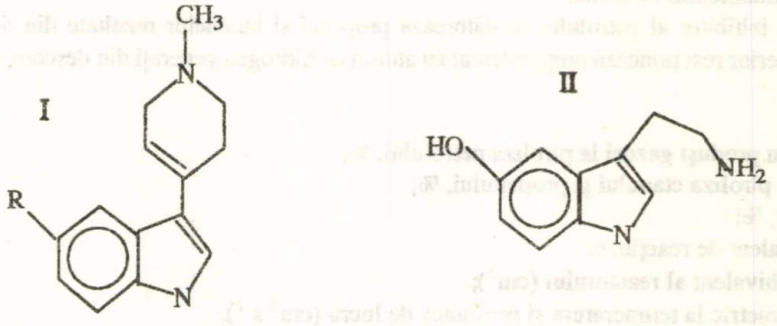
Compararea formelor electrice ale unor derivați indolici - concurenți ai serotoninei

C.Z.: 577.1

The geometric coordinates and the electric charge of the atoms help in defining "electric shape". The atteempt to obtain a QSAR for some tetrahydropyridin-indoles is presented. This attemp is done in order to test that likeness of electric shapes of molecules is a good predictor variable. The calculated QSAR use as predictor variables the likeness of electric shapes function F_{as} and the hydrofobicity function logP.

Using identical test data sets, a comparison of the predictive capabilities of CoMFA and Hansch methods is made.

Derivații tetrahidropiridin - indolici I reprezintă un grup de analogi ai serotoninei II (5-Hidroxi-Triptamina, simbolizată 5-HT), capabili să acționeze asupra situsurilor active ale enzimei receptor.



Macromolecula receptor posedă numeroase situsuri active, iar efectul fiziologic serotonergic și antidopaminergic al unor compuși de tip I a fost măsurat și descris în numeroase lucrări [1-4]. Aceste studii s-au finalizat prin observații calitative asupra legăturii activitate fiziologică - structură chimică sau chiar prin calcularea unor relații cantitative (QSAR), care permit prevederea activității unor compuși chimici încă nesintetizați.

Analiza Hansch este folosită atunci când moleculele bioactive dintr-o anumită serie se deosebesc prin natura unor substituenți aflați în aceeași poziție pe scheletul comun. Analiza Free-Wilson este folosită când moleculele bioactive se deosebesc prin poziția unor substituenți de același fel pe scheletul comun. Moleculele sau anumite zone ale moleculelor sunt caracterizate prin intermediul unei mari varietăți de mărimi fizice: distanțe între anumiți atomi, sarcina electrică a anumitor atomi, refracții molare, volume molare, funcții de hidrofobicitate, momente de dipol etc. Datele privitoare la aceste variabile și la activitatea fiziologică sunt prelucrate cu programe statistice de regresie obținându-se în final un QSAR multilinear sau chiar nelinear.

În ultimii ani, în procesul de căutare a unor relații QSAR cu capacitate predictivă cât mai ridicată, analizele Hansch și Free-Wilson, eventual combinate, au fost tot mai des înlocuite în metoda CoMFA [5].

Dr. chim. TARKO LASZLO, Academia Română, Institutul de Chimie Organică, București

După caracterizarea moleculelor în vederea obținerii datelor privitoare la poziția spațială a atomilor și sarcina electrică a acestora și suprapunerea moleculelor bioactive dintr-un anumit set, metoda CoMFA crează în jurul pachetului de molecule o rețea de puncte. Se calculează apoi, pentru fiecare moleculă, pentru fiecare punct, un potențial steric și unul electric. Printr-o metodă statistică de tip PLS (partial least squares) [6] se obține apoi relația matematică ce exprimă activitatea moleculelor ca funcție de aceste potențiale - un QSAR multilinear cu sute sau chiar mii de variabile! Relațiile QSAR obținute au de regulă o capacitate predictivă ridicată. În plus, această metodă scutește pe utilizator de căutarea unui set optim de variabile predictor...

Formele electrice sunt formele moleculelor într-un spațiu cu patru dimensiuni în care coordonatele atomilor sunt cele trei coordonate geometrice *x*, *y* și *z*, la care se adaugă sarcina electrică s a atomilor. Definirea formelor electrice și modul lor de comparare cu programul de calculator FORME au fost prezentate în [7].

În continuare se prezintă modul de obținere a unor relații QSAR pentru o serie de 15 indoli de tip I, relații QSAR care utilizează ca variabilă predictor asemănarea formelor electrice și rezultatele calculării, cu acești QSAR, a activității pentru alți 12 indoli de tip I. Se compară rezultatele cu cele obținute prin metoda CoMFA.

Metode utilizate

Cei 15 indoli, de tip I, analizați, se deosebesc prin natura substituentului R.

Pentru obținerea relațiilor QSAR s-a făcut o analiză Hansch, testându-se calitatea de variabile predictor pentru refracția molară RM, pentru funcția de hidrofobicitate logP și pentru funcția de asemănare a formelor electrice F_{as}, calculate pentru cele 15 molecule.

Refracția molară RM s-a calculat, (numai) pentru substituentul R, pe baza refracțiilor molare ale diverselor grupe de atomi, citate în lucrări de specialitate.

Funcția de hidrofobicitate logP s-a calculat, pentru întreaga moleculă, pe baza constantelor de substituent, în sistemul Rekker [8].

Funcția de asemănare F_{as} a formelor electrice este [9,10]:

$$F_{as} = CA^a \times (n_1/n_2)^b \quad (1)$$

unde:

CA este coeficientul de asemănare al formelor electrice, calculat cu programul FORME versiunea 7.0;

n_1, n_2 - numărul de atomi, fără atomii de carbon sp^3, al celor două molecule comparate ($n_1 < n_2$);

a, *b* - numere reale ce caracterizează o anumită serie (set) de compuși și interacția cu un anumit situs.

Compararea moleculelor cu programul FORME, în vederea calculării valorii *CA*, presupune caracterizarea prealabilă a acestora, pentru a se determina poziția spațială a atomilor și sarcina lor electrică. Acest lucru s-a realizat cu programul MOPAC versiunea 6.0, metoda PM3.

Când se compară două molecule diferite ca mărime ($n_1 < > n_2$) coeficientul *CA* este o măsură a asemănării dintre molecula mai mică (având mai puțini atomi) și o anumită zonă, cea mai asemănătoare ca formă electrică, din molecula mai mare (cu mai mulți atomi).

S-au făcut două serii de calcule: una pentru situsul notat 5-HT_{1A} și alta pentru situl 5-HT_2.

S-au comparat moleculele cu cea mai activă moleculă din serie. În cazul situsului 5-HT_{1A} molecula cea mai activă este cea în care *R*=$CONH_2$. Deoarece această moleculă are numeroși rotameri, ce diferă puțin ca energie, dar mult ca unghi diedru al grupei amidă cu ciclurile indolice, rotamerii având forme electrice foarte diferite, s-a ales ca termen de comparație rotamerul de energie minimă, în care unghiul respectiv are valoarea de 45°. Pentru indolii de tip I, care posedă rotameri, s-a lucrat cu rotameri care au aceeași valoare de 45° pentru unghiul diedru respectiv, chiar dacă nu era vorba despre rotamerii de energie minimă. În cazul situsului 5-HT_2 molecula cea mai activă este cea în care R=F și problema rotamerilor nu se pune.

Valorile lui *a* și *b* s-au căutat în intervalul [-3.00....+3.00] găsindu-se valorile optime, care asigură o corelare a valorilor funcției F_{as} cu activitatea fiziologică. Valorile lui *a* și *b* exprimă influența relativă a formei (electrice) și a mărimii moleculelor asupra activității.

Mai trebuie spus că legătura dublă din ciclul tetrahidropiridinic nu se află în același plan cu ciclurile indolice, făcând cu acestea un unghi de circa 35°.

S-au utilizat în calcule valorile activității fiziologice A determinate "in vitro" de cei care au realizat sinteza compușilor de tip I și au caracterizat ulterior acești tetrahidropiridin-indoli prin metoda CoMFA [4], valori care sunt o măsură a concentrației la care se produce o inhibiție de 50% a activității enzimatice.

Pentru obținerea relațiilor QSAR, prin prelucrarea statistică a datelor, s-a utilizat un program de regresie care testează valoarea de variabilă predictor a variabilelor inițiale, dar și a unor combinații nelineare ale acestora. Relațiile QSAR au fost selectate după valoarea dispersiei valorilor calculate ale activității în jurul valorilor reale, raportată la media acestora. S-a reținut QSAR-ul care are cea mai mare valoare a funcției D^2:

$$D^2 = 1 - \frac{\sum (Y_i - X_i)^2}{\sum (\bar{Y} - Y_i)^2}$$

unde Y_i sunt valorile reale ale activității, iar X_i valorile calculate.

Concordanța între valorile calculate și cele reale ale activității a fost apreciată după valoarea pătratului r^2 a coeficientului de corelare Pearson și după valoarea RMS (root mean square):

$$r^2 = \frac{[\sum (\bar{X} - X_i)(\bar{Y} - Y_i)]^2}{\sum (\bar{X} - X_i)^2 x \sum (\bar{Y} - Y_i)^2}$$

$$RMS^2 = \frac{\sum (Y_i - X_i)^2}{n}$$

unde n este numărul de puncte experimentale.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 se prezintă caracteristicile indolilor de tip I supuși comparației formelor electrice.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE INDOLILOR ANALIZAȚI

Nr. crt.	R	RM	logP	situs 5-HT_{1A}				situs 5-HT_2			
				CA	n_1/n_2	F_{as}	A_{real}	CA	n_1/n_2	F_{as}	A_{real}
1	H	0,11	2,838	0,742	0,875	0,581	6,836	0,885	1,000	0,942	7,174
2	OCH_3	0,74	2,918	0,633	0,969	0,731	7,676	0,519	0,903	0,.534	6,047
3	OH	0,26	2,342	0,681	0,906	0,618	7,210	0,912	0,966	0,862	6,449
4	Br	0,87	3,772	0,869	0,875	0,626	7,960	0,765	1,000	0,877	7,320
5	Cl	0,58	3,580	0,808	0,875	0,605	6,723	0,776	1,000	0,883	7,292
6	F	0,08	3,047	0,721	0,875	0,573	7,192	1,000	1,000	1,000	7,349
7	CH_3	0,57	3,357	0,830	0,938	0,755	6,836	0,851	0,933	0,750	6,903
8	NO_2	0,74	2,323	0,706	0,938	0,698	7,676	0,732	0,933	0,697	7,063
9	$OOCCH_3$	1,30	2,395	0,589	0,970	0,708	7,094	0,782	0,848	0,541	6,254
10	$OCH_2C_6H_5$	3,16	4,586	0,404	0,780	0,307	6,955	0,601	0,683	0,248	6,401
11	$CONH_2$	1,08	1,268	1,000	1,000	1,000	8,276	0,721	0,875	0,571	4,774
12	$COOCH_3$	1,30	2,059	0,624	0,970	0,728	7,712	0,813	0,848	0,551	5,436
13	$COOC_2H_5$	1,77	3,212	0,722	0,914	0,653	7,442	0,761	0,800	0,448	5,360
14	CN	0,59	2,202	0,788	0,906	0,663	7,260	0,712	0,966	0,763	6,020
15	ftalimido	3,83	2,411	0,483	0,760	0,310	6,424	0,412	0,667	0,192	4,967

Funcția F_{as} pentru situsul 5-HT_{1A} este:

$$F_{as} = CA^{0,48} \text{ x } (n_1/n_2)^{3,00} \quad (2)$$

Funcția F_{as} pentru situsul 5-HT_2 este:

$$F_{as} = CA^{0,49} \text{ x } (n_1/n_2)^{3,00} \quad (3)$$

Utilizând cele trei variabile (RM, log*P* și F_{as}) se obține pentru situsul 5-HT_{1A} relația QSAR:

$$A = 5,56986 + 0,67487 \text{ x } f + 0,1121 \text{ x } f^2 \quad (4)$$

unde $f = \exp [F_{as}]$, iar F_{as} are forma din ecuația (2).

Se constată eliminarea, de către programul de regresie utilizat, a variabilelor RM și logP, care duc la relații QSAR de calitate mai slabă. Relația finală este o funcție neliniară de o singură variabilă, de tip polinom.

Pentru situsul 5-HT_2 se obține relația QSAR:

$$A = 4,08732 + 1,67349 \text{ x } f - 0,20703 \text{ x } f^2 \quad (5)$$

unde $f = F_{as}$ x log*P*, iar F_{as} are forma din ecuația (3).

Se constată eliminarea variabilei RM, nu numai pentru că trimite QSAR-i de calitate mai slabă, ci și datorită corelării puternice (lipsei de ortogonalitate) cu F_{as} ($r^2 = 0,831$). Pentru acest situs se constată o influență a caracterului hidrofob al moleculei, măsurat de funcția log*P*.

Pentru a testa capacitatea predictivă a relațiilor QSAR (4) și (5) s-au calculat, pentru o serie de alți 12 indoli de tip I, valorile funcției F_{as} (cu ecuația 2, respectiv 3)și apoi valorile activității (cu ecuația 4, respectiv 5). S-au comparat apoi aceste valori cu valorile reale ale activității.

Pentru a obține valorile coeficientului CA indolii respectivi au fost, de asemenea, comparați în prealabil cu indolii de referință 11, respectiv 6, din tabelul 1.

Activitățile calculate A_{calc} cu relațiile QSAR (4) și (5) pentru acești indoli sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE ȘI ACTIVITATEA CALCULATĂ PENTRU UNII INDOLI DE TIP I

Nr. crt.	R	logP	situs 5-HT_{1A}				situs 5-HT_2			
			CA	n_1/n_2	F_{as}	A_{real}	CA	n_1/n_2	F_{as}	A_{real}
1	$COCH_3$	2,288	0,563	1,000	0,759	7,523	0,835	0,875	0,613	6,028
2	CH_2OH	1,808	0,699	0,969	0,766	7,541	0,871	0,903	0,688	5,849
3	$CH(OH)CH_3$	2,338	0,583	0,970	0,704	7,394	0,862	0,848	0,567	5,942
4	$C(OH)(CH_3)_2$	2,868	0,350	0,914	0,461	6,922	0,539	0,800	0,378	5,659
5	$NHCOCH_3$	1,868	0,641	0,941	0,673	7,324	0,891	0,824	0,529	5,538
6	$NHSO_2CH_3$	1,658	0,502	0,914	0,548	7,074	0,727	0,800	0,438	5,193
7	SCH_3	3,448	0,681	0,969	0,757	7,517	0,798	0,903	0,659	6,822
8	$SOCH_3$	1,258	0,341	1,000	0,597	7,165	0,514	0,875	0,483	5,029
9	SO_2CH_3	1,208	0,364	0,970	0,562	7,098	0,661	0,848	0,498	5,019
10	$Si(CH_3)_3$	5,428	0,599	0,889	0,549	7,075	0,787	0,778	0,419	6,822
11	dioxolanil	2,640	0,619	0,941	0,662	7,299	0,851	0,824	0,517	5,986
12	C_6H_5	4,798	0,636	0,842	0,480	6,954	0,758	0,737	0,349	6,311

În tabelul 3 sunt reunite valorile activității calculate cu relațiile QSAR (4) și (5), valorile calculate prin metoda CoMFA și valorile reale ale activității pentru cei 12 indoli din tabelul 2.

Tabelul 3

ACTIVITATEA CALCULATĂ ŞI REALĂ PENTRU UNII INDOLI DE TIP I

Nr. crt.	R	situs 5-HT_{1A}			situs 5-HT_2		
		A_{calc} cu (4)	cu CoMFA	A_{real}	A_{calc} cu (5)	cu CoMFA	A_{real}
1	$COCH_3$	7,523	7,761	7,638	6,028	5,787	5,867
2	CH_2OH	7,541	7,760	6,900	5,849	5,301	5,762
3	$CH(OH)CH_3$	7,394	7,481	6,565	5,942	5,648	5,509
4	$C(OH)(CH_3)_2$	6,922	7,476	6,728	5,659	6,231	5,291
5	$NHCOCH_3$	7,324	7,097	7,114	5,538	5,966	5,000
6	$NHSO_2CH_3$	7,074	7,050	6,157	5,193	4,918	4,272
7	SCH_3	7,517	7,677	7,638	6,822	5,746	6,921
8	$SOCH_3$	7,165	7,602	6,983	5,029	6,127	5,616
9	SO_2CH_3	7,098	7,630	6,726	5,019	5,971	5,760
10	$Si(CH_3)_3$	7,075	7,208	6,783	6,822	6,380	6,662
11	dioxolanil	7,299	7,289	7,056	5,986	7,108	6,695
12	C_6H_5	6,954	7,060	7,260	6,311	5,162	5,957
$r = 0,482$			0,367		0,724	0,508	
$r^2 = 0,232$			0,135		0,525	0,258	
RMS = 0,453			0,607		0,504	0,659	

Se poate constata că pentru activităţile calculate A_{calc} cu QSAR (4), respectiv (5), concordanţa cu valorile reale A_{real} este mai bună decât pentru activităţile calculate cu CoMFA (valori mai mari pentru r^2 şi mai mici pentru RMS).

Este de presupus că, incluzând o analiză statistică a datelor experimentale, metodele Hansch şi CoMFA vor da rezultate mai bune dacă au o bază de date mai vastă, dacă analizează un set mai mare de puncte experimentale. Metoda prezentată în acest articol, aplicată întregului set de 27 de indoli (indolii 1-15 din tabelul 1 + indolii 1-12 din tabelul 2) a dus la următoarele rezultate:

-pentru situsul 5-HT_{1A}

$$A = 6,8084-6,6621 \times f + 125,879 \times f^2 - 409,9811 \times f^3 + 159,5762 \times f^4 + 132,6412 \times f^5 \quad (6)$$

unde:

$f = (F_{as})^3$

$F_{as} = CA^{1,14} \times (n_1/n_2)^{3,00}$

$r^2 = 0,496$

$RMS = 0,315$

- pentru situsul 5-HT_2

$$A = 4,2705 + 1,3877 \times f - 0,1312 \times f^2 \quad (7)$$

unde:

$f = \log P \times F_{as}$

$F_{as} = CA^{0,49} \times (n_1/n_2)^{3,00}$

$r^2 = 0,720$

$RMS = 0,436$

Este de aşteptat ca relaţiile QSAR (6), respectiv (7) să descrie mai bine decât (4), respectiv (5), influenţa substituentului R asupra activităţii fiziologice a indolilor de tip I.

Concluzii

Rezultatele prezentate confirmă calitatea de variabilă predictor pentru QSAR a funcției de asemănare a formelor electrice F_{as}, calitate relevată și cu prilejul analizei haptenelor piridinice [9] sau a insecticidelor uretanice [10].

Capacitatea predictivă a relațiilor QSAR, care utilizează ca variabilă predictor această funcție, este mai bună decât a relației QSAR calculate prin metoda CoMFA, cel puțin în cazul indolilor discutați aici. Deși metoda CoMFA rămâne o metodă de referință, aceste rezultate sugerează că analiza Hansch nu și-a spus încă ultimul cuvânt.

Bibliografie

1. EUVRARD, C.R. și BOISSIER, J.R., Eur. J. Pharmacol., **63**, 1980, p. 65
2. HOYER, D., ENGEL, G. și KALKMAN, H.O., Eur. J. Pharmacol., **118**, 1985, p. 13
3. GUILLAUME, J., DUMONT, C., LAURENT, J. și NEDELEC, I., Eur. J. Med. Chem., **22**, 1987, p. 33
4. AGARWAL, A., PEARSON P.P., TAYLOR, E.W., LI, H.B., DAHLGREN, T., HERSLOF, M., YANG, Y., LAMBERT, G., NELSON, D.I., REGAN, J.W. și MARTIN, A.R., J. Med. Chem., **36**, 1993, p. 4006
5. CRAMER, R.D., PATTERSON, D.E.,BUNCE, J.D., J. Am. Chem. Soc., **110**, 1988, p. 5959
6. WOLD, S., RUHE, A., WOLD, H. și DUNN, W.J., J. Sci. Stat. Comput., **5**, 1984, p. 735
7. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 5, 1994, p. 395
8. REKKER, R.F. și KORT, H.M., Eur. J. Med. Chem., **14**, nr. 6, 1979, p. 4797
9. TARKO, L.,Rev. Chim. (București), **46**, nr.2, 1995, p. 113
10. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 5, 1995, p. 413

Intrat în redacție: 10 IV 1995

Recenzie

MIHAI RUSU și DANIELA LORENA RUSU: **Tehnologii de prelucrare a polimerilor**, vol. I, Editura Dosoftei, Iași 1995
461 p., 241 fig., 82 tabele, 47 ref.

În ultimii ani, editurile românești ne-au oferit foarte puține titluri în domeniul științei și tehnologiei polimerilor. Iată că, o editură nespecializată în literatură tehnică și științifică, vine cu primul volum (din ansamblul de trei volume prevăzute) al unei lucrări de strictă specialitate, consacrată prelucrării polimerilor.

Acest prim volum este organizat în două părți, începând cu pregătirea materialelor. Abordarea subiectului chiar din etapa de transport și depozitare ar putea părea inutilă, dar, parcurgând capitolele, vedem un mod de gândire modern, găsim idei și informații la zi. În continuare, la pregătirea propriu-zisă a materialelor, se discută pregătirea elastomerilor, plastomerilor, a ingredientelor pulverulente dar și operațiuni de impregnare (din soluție sau dispersie), acoperire (gumare, fricționare).

A doua parte a lucrării, căreia îi revin aproximativ trei sferturi din volum, este consacrată obținerii compozițiilor pe bază de polimeri. După discutarea aspectelor legate de dozarea componentelor, se prezintă obținerea compozițiilor fluide incluzând soluții, compoziții pe bază de latexuri, plastisoli, organosoli, plastigeluri.

Întrutotul justificat de practica industrială, atenția preponderentă este acordată tehnologiilor de executare a compozițiilor din polimeri solizi, în stare vitroasă, plastică sau elastoplastică. Astfel, se prezintă obținerea amestecurilor de plastomeri din pulberi, pe valț, în malaxor, în extruder urmată de operațiunea de granulare care, la rândul ei, se poate executa cu diferite tipuri de utilaje în funcție de natura polimerilor și a caracteristicilor compozițiilor ce urmează a fi obținute pe baza acestora.

Trecând la prelucrarea cauciucurilor, după ce se discută principiile de obținere a compozițiilor, se continuă cu detalierea procedeelor de obținere a compozițiilor pe valț, apoi cu fabricarea compozițiilor în malaxoare închise. Pe lângă aceste două procedee, care sunt pe departe dominante în industria contemporană, se prezintă pe scurt și procedeul continuu de obținere a compozițiilor în mașini de tip extruder.

Lucrarea este bogat ilustrată astfel ca expunerea din text să fie mai explicită și mai ușor asimilabilă. O bibliografie selectivă, în care cititorul interesat poate găsi un plus de informație, încheie volumul.

Îndelungata experiență didactică a prof.dr.ing. Mihai Rusu, titularul disciplinei de Tehnologia prelucrării polimerilor la Facultatea de Chimie Industrială a Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași, a avut, desigur, o contribuție esențială în sistematizarea și expunerea cursivă a volumului bogat de informații cuprins în această primă parte a lucrării.

Cartea poate fi folositoare studenților care, în ultimul an al facultății, se specializează în domeniu dar, după părerea noastră, poate fi consultată cu folos și de ingineri care deja își desfășoară activitatea în prelucrarea polimerilor.

Merită a fi amintit faptul că această lucrare a apărut cu sprijinul unor societăți comerciale (aproape toate, întreprinderi cu profil de prelucrare a polimerilor) dar, neîndoielnic, efortul principal a fost din partea autorilor de la care, dacă nu cerem prea mult, așteptăm cu interes celelalte două volume care să întregească ansamblul lucrării.

G. Ivan

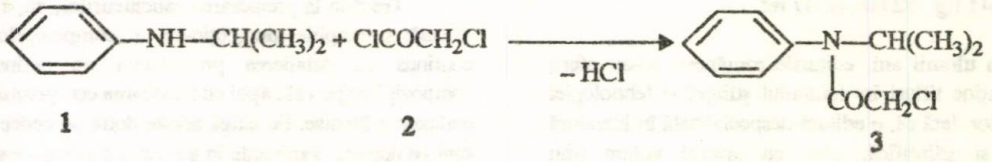
ANDREEA STĂNCIUC
CONSTANTIN DRĂGHICI

N-Izopropilanilina

C.Z.: 547.551.3

In this paper is presented a procedure for obtaining N-isopropylaniline via reductive amination of ketone with aniline, using a Cu/diatomite catalyst (yield=86%; purity=99,4%).

N-Izopropilanilina (N-1-metiletil-benzenamina) **1** face parte din clasa monoalchil-arilaminelor, compușii din această clasă fiind baze monoacide de aproximativ aceeași tărie cu a anilinei [1]. N-Izopropilanilina **1** este un intermediar valoros de sinteză utilizat la fabricarea pesticidului denumit "Clorilat" (Propachlor) **3** [2], care este amida corespunzătoare, ce se obține prin tratarea compusului **1** cu clorura de cloracetil **2** (schema 1).



1 **2** **3**

Schema 1. Reacția prin care se obține pesticidul "Clorilat" (**3**)

Interesul pentru obținerea prin sinteză a compusului **1** este justificat și de faptul că acesta acționează în asociere cu alte substanțe ca inhibitor al coroziunii în industria petrochimică [3] sau al coroziunii cauzată metalelor prin amprentele digitale [4].

Pentru prima dată, N-izopropilanilina **1** a fost sintetizată în anul 1888 de către Pictet și Crepieux [5], în continuare putându-se exemplifica preocupările similare ale lui Hickinbottom [6] și Reddelien [7]. Pictet și Crepieux au obținut izopropilformanilida din formanilidă și bromură de izopropil, prin saponificarea acesteia rezultând N-izopropilanilina **1**.

Sinteza N-izopropilanilinei **1**, după datele din literatură, se realizează prin următoarele căi principale:

a. Alchilarea anilinei cu agenți de alchilare [8-20]

Acest procedeu presupune introducerea restului izopropil la atomul de N al anilinei prin alchilare directă, prezentând interes doar la scară de laborator, deoarece necesită o etapă suplimentară de sinteză pentru obținerea agenților de alchilare, iar selectivitatea procesului este scăzută.

Principalii agenți de alchilare folosiți într-un astfel de procedeu sunt:

- halogenurile de izopropil [8-10];
- alcoolul izopropilic [11-14];
- propena [15-19];
- fosfații și fosfiții de izopropil [20].

Ing.ANDREEA STĂNCIUC, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G.MURGULESCU", București.
Dr.ing.CONSTANTIN DRĂGHICI, Academia Română, Institutul de Chimie Organică "C.D.Nenițescu, București.

b. Aminarea reductivă a acetonei cu anilina [21-39]

Procedeele de transformare ale grupării carbonil în grupare amină implică fie reducerea derivaților carbonilici cum sunt iminele [22-27] sau oximele [28-33] catalitic, fie cu hidruri metalice. De asemenea, un amestec de compus carbonilic și de amină poate fi redus la amina corespunzătoare (secundară sau terțiară), folosind hidrogenarea catalitică [34], acidul formic (reacția Leucart-Wallace), sau unele hidruri metalice [38-39].

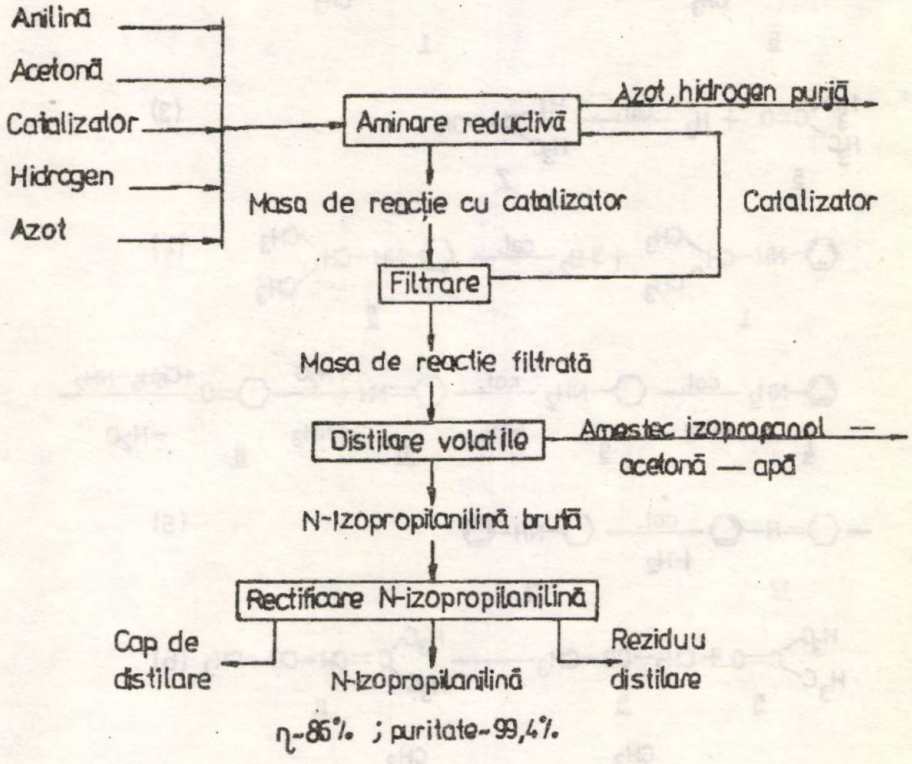
Analiza principalelor procedee de sinteză ale N-izopropilanilinei 1 a dus la alegerea pentru experimentare la nivel de laborator a procedeului de aminare reductivă a acetonei cu anilina, fără izolarea bazei Schiff intermediare. Lucrarea de față prezintă rezultatele lucrărilor efectuate în direcția obținerii N-izopropilanilinei 1 prin acest procedeu.

Partea experimentală

Reactivii utilizați în experimentări au fost de puritate analitică. Catalizatorul utilizat (Cu/diatomit) a avut compoziția: oxid de Cu 65%, grafit 3,5%, diatomit 31,5%.

Modul de lucru

Modul de lucru a parcurs secvența de operații descrisă în schema 2.



Schema 2. Secvența operațiilor incluse în procedeul experimentat pentru obținerea N-izopropilanilinei (1)

Aminarea reductivă s-a realizat în condițiile: autoclavă de 2 l, presiunea H_2 - 35 atm, temperatura de reacție - 160°C, amestec de acetonă și anilină în raport molar 4:1, catalizator Cu depus pe diatomit (5,22% în greutate față de anilină), durata de reacție - 6 h.

S-a filtrat catalizatorul din masa de reacție, acesta putând fi recirculat. Filtratul rezultat s-a distilat la presiune atmosferică, rezultând un cap de distilare (p.f. 56-80°C) reprezentând amestecul de acetonă-alcool izopropilic și apă și blazul de la distilare.

Blazul de distilare ce conține compusul de interes 1, este trecut la operația de rectificare la presiune redusă (150 mm Hg). În această operație s-a separat un cap de distilare și o fracție principală reprezentând N-izopropilanilina 1 (T blaz=0-125°C, respectiv 125-150°C).

Puritatea produsului de reacție 1 a fost analizată G-C în următoarele condiții:

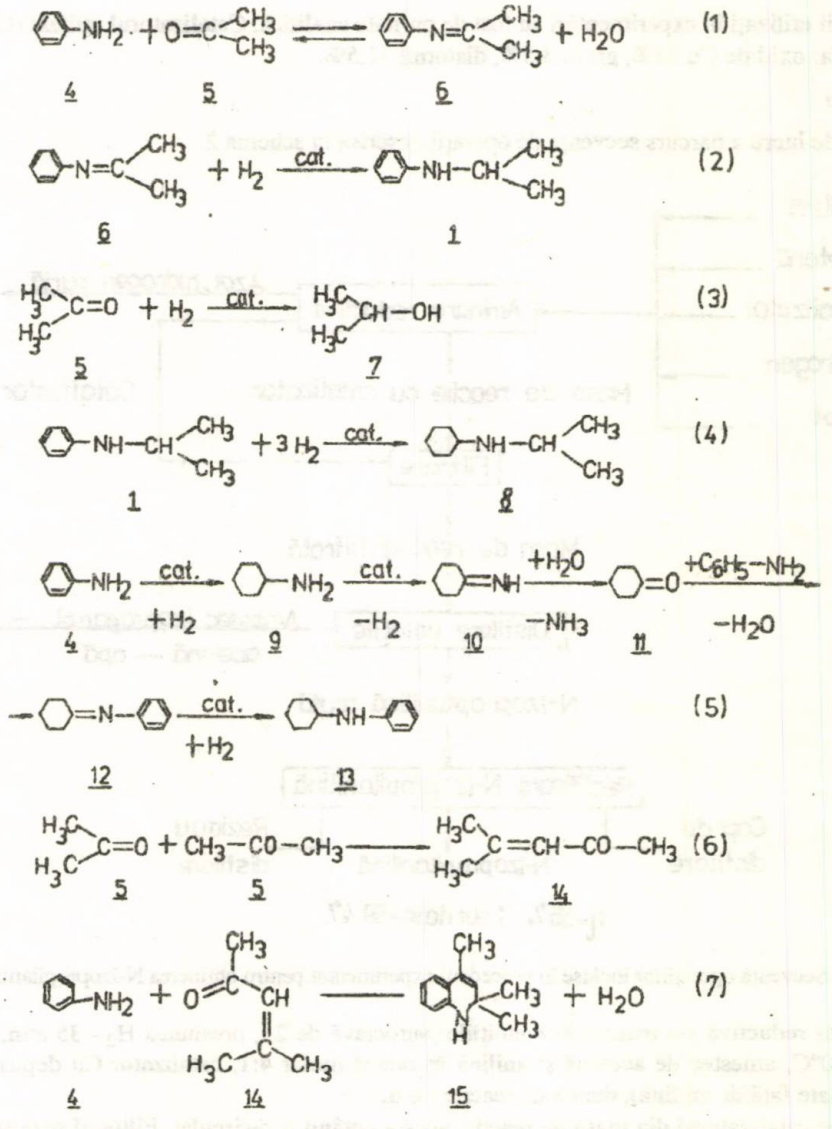
- cromatograf Carlo-Erba, coloană capilară din sticlă L=26,65 m, d=0,3 mm, având ca fază staționară SE–30 (obținută în laborator), detector cu ionizare în flacără (p aer=0,8atm), gaz purtător H_2 (p=0,3 atm), temperatura injectorului: 250°C.

S-a realizat analiza N-izopropilanilinei **1**, în regim de temperatură programat (temperatura coloanei: 80-120°C, programat cu 2°C/min) și în condiții izoterme (temperatura coloanei=120°C).

Certificarea identității și a purității N-izopropilanilinei **1** s-a realizat prin analiza RMN, IR, determinarea densității, a indicelui de refracție. Spectrele ^{1}H-RMN al N-izopropilanilinei **1** s-au înregistrat la 300 MHz în $CDCl_3$, cu un aparat Gemini 300. Analiza IR s-a făcut cu un spectrofotometru Carl Zeiss Jena UR-20, în CCl_4. Indicele de refracție a fost determinat cu un refractometru Abbe.

Rezultate și discuții

Obținerea N-izopropilanilinei **1** prin aminarea reductivă a acetonei în prezență de anilină implică o secvență de două reacții principale (reacțiile 1-2), neexcluzându-se posibilitatea unor procese secundare (reacțiile 3-7) menționate în schema 3, în care apar:izopropanol (**7**); ciclohexil izopropilamina (**8**); fenil ciclohexil amina (**13**); oxidul de mesitil (**14**); 2,2,4 trimetildihidro chinolina (**15**).



Schema 3: Reacțiile principale (1-2) și eventual secundare (3-7) implicate în obținerea N-izopropilanilinei **1** prin procedeul aminării reductive a acetonei (**5**) în prezență de anilină (**4**)

Alegerea catalizatorului necesar procesului de aminare reductivă, în experimentările de față, a avut la bază considerațiile legate de: cheltuieli materiale minime, reacții secundare concurente minime. Din datele de brevete consultate [40-44] rezultă că randamente bune se obțin utilizând catalizatori de Pt depusă pe cărbune, sau oxid de Al și seleniuri și telururi ale metalelor tranziționale. Totuși, având în vedere prețul ridicat al acestor catalizatori, s-a ales catalizatorul de Cu/diatomit care a permis, de asemenea, obținerea de rezultate bune.

Produşii secundari **7**, **12**, **13**, **14** şi **15** pot apare ca urmare a reacţiilor 3-7, conform datelor semnalate în literatura de specialitate [45].

În schema 2 se prezintă secvenţa de operaţii ale procedeului experimentat pentru sinteza N-izopropilanilinei **1**, aplicat la scară de laborator.

Variaţia raportului molar acetonă (**5**) : anilină (**4**) (10:1-2,5:1), a presiunii de H_2 (35-60 atm) cât şi a temperaturii de lucru (150-190°C) au dus la stabilirea următoarelor valori optime ale parametrilor de lucru: raport molar acetonă (**5**) : anilină (**4**) 4:1, presiunea H_2 - 35 atm, temperatura 160°C, pentru o conversie utilă de 90%.

Caracteristicile fizico-chimice ale compusului **1** obţinut prin procedeul discutat sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE N-IZOPROPILANILINEI (1) OBŢINUTE PRIN SINTEZĂ

$p.f.^{exp}$ (760 mm Hg) = 205°C (lit. 206-208°C [46])
d^{exp} (20°C) = 0,935 g/cm^3
n_D^{exp} (20°C) = 1,539 (lit. 1,538 [46])
puritate (G-C) = 99,4%
IR (CCl_4); ν (cm^{-1}):
3410, 3085, 3050, 3015, 2965, 2930, 2870, 3325
^{1}H-RMN ($CDCl_3$/TMS); d (ppm), J (Hz):
1,19 (d, 6H, J=6,32); 3,31 (s, 1H);
3,61 (sept., 1H, J=6,32); 6,57 (d, 2H, J=7,69);
6,66 (t, 1H, J=7,69); 7,15 (t, 2H, J=7,69).

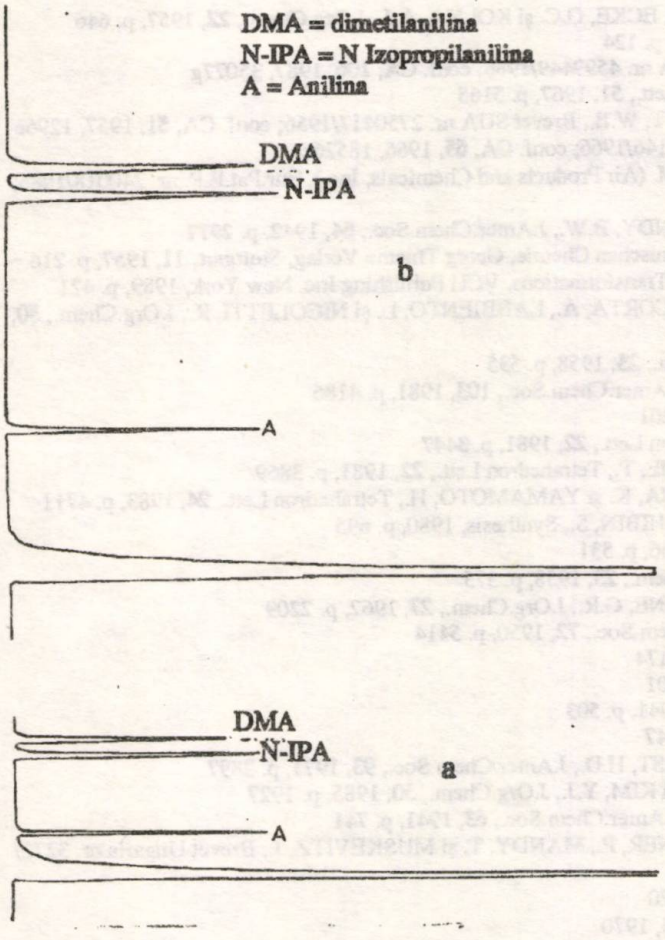


Fig. 1. G-C reprezentând N-izopropilanilina (**1**) analizată în condiţii izoterme (*a*) şi în regim de temperatură programat (*b*)

Identitatea compusului **1** a fost argumentată prin caracteristicile fizico-chimice (p.f., d, n_D, tabelul 1) şi respectiv, ca urmare a investigaţiilor spectrale (IR şi RMN, tabelul 1).

Puritatea compusului **1** s-a determinat gaz cromatografic (G-C). În figura 1 se prezintă cromatograma compusului **1** rezultat în urma procesului experimentat. Determinările G-C au evidenţiat o puritate avansată (99,4%), nesemnalându-se compuşi secundari (care să certifice procese secundare, nedorite, de tipul celor descrise prin reacţiile 3-7, schema 3).

Prin metoda de sinteză aleasă pentru obţinerea N-izopropilanilinei **1**, aminarea reductivă a acetonei cu anilina, conform secvenţei de operaţii descrise în schema 2, a rezultat compusul **1** de puritate 99,4%, cu un randament de 86%.

Concluzii

Aplicând în laborator procedeul catalitic (H_2 / Cu depus pe diatomit) de aminare reductivă a acetonei în prezenţă de anilină, s-a obţinut N-izopropilanilina **1**, cu un randament bun şi o puritate înaltă. Rezultatele obţinute recomandă acest procedeu pentru obţinerea compusului **1** la scară preparativă (industrială).

Bibliografie

1. ***, Chemistry of Carbon Compounds, Ed. E.H. Rodd, Elsevier Publishing Comp., III A, Aromatic Compounds, 1954
2. a) TAKAHATA, K., MURASHIGE, T. și HIROKANE, S., Brevet Japonia nr. 6391351/1988; conf.CA, **110**, 1989, 23514z
   b) HUSZAC, G., RELYVA, J., KOVACS, A.și ERDELYC, A., Brevet Germania nr. 233123/1986; conf. CA, **105**, 1986, 193359s
3. a) FALAKY, J., HOFFMAN, J., GEMES, J., LAZĂR, S. și colaboratorii, Brevet RO nr. 73098/1981; conf. CA, **98**, 1983, 20581s
   b) BALI, J., VINICSZAI, L., MULLER, V. și colaboratorii, Brevet Ungaria nr. 34558/1985; conf. CA, **104**, 1986, 189599g
4. ANG, I., FULOP, J., GYONGYOSSY, L. și colaboratorii, Brevet Ungaria nr. 26747/1983, conf. CA, **100**, 1984, 38072w
5. PICTET, A. și CREPIEUX, P., Ber., **21**, 1888, p. 1106
6. HIKINBOTTOM, J.W., J.Chem.Soc., 1930, p. 992
7. REDDELIEN, G. și THURM, A., Ber., **65**, 1932, p. 1511
8. ANTIPOVA, E.V. și SKLYOR, S.Y., Dokl.Naftekhim.Sekt.-Bashk.Resp.Pravl.Vses.Khim.O-Ve. D.I.Mendeleeva, **8**, 1976; conf.CA **91**, 1976, 91271g
9. a) PELYVA, J., CSURGAI, A., KOVACS, T., LESTIEN, J., HUSZAK, G., NAKY, A. și CIZMER, L., Brevet Ungaria nr. 7428/1972; conf. CA, **80**, 1974, 95462x
   b) SVOBODEV, V., Brevet Cehoslovacia nr. 155005/1974; conf. CA, **82**, 1975, 86166v
10. DALLA CROCE, P., LA ROSA, C. și RITIENI, A., J.Chem.Res., 1988, p. 346; conf. CA **110**, 1989, 172770g
11. AINSWORTH, C., J.Amer.Chem.Soc., **78**, 1956, p. 1636
12. BOTTA, M., DE ANGELIS, F. și NICOLETTI, R., Synthesis, 1977, p. 722
13. PIERANTOZZI, R., (Air Products and Chemicals, Inc.) Eur.Pat.E.P., nr.245794/1986; conf. CA, **108**, 1988, 169623q
14. a) CLOSSEN, R.D., NAPOLITANO, J.P., ECKE, G.C. și KOLKA, A.J., J.Org.Chem., **22**, 1957, p. 646
    b) STORCH, R., Angew.Chem., **69**, 1974, p. 124
15. MARGIS, D.C. (Ethyl.Corp.), Brevet SUA nr. 4599449/1986; conf. CA, **106**, 1987, 35077g
16. LETTES, A. și PERIS, J.J., Tetrahedron Lett., **51**, 1967, p. 5165
17. CLOSSEN, R.D., KOLKA, A.J. și LIGETT, W.B., Brevet SUA nr. 2750417/1956; conf. CA, **51**, 1957, 1296e
18. SCHMERLING, L., Brevet SUA nr. 3267146/1966; conf. CA, **65**, 1966, 18526c
19. AGRAWAE, R., ANVIL, S. și DEEBA, M. (Air Products and Chemicals, Inc.), Eur.Pat.E.P. nr. 240018/1986; conf. CA, **108**, 1988, 96625e
20. a) BILLMAN, J.H., RADLIKS, A. și MUNDY, B.W., J.Amer.Chem.Soc., **64**, 1942, p. 2977
    b) ***, Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **11**, 1957, p. 216
21. LAROCK, R.C., Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishing Inc. New York, 1989, p. 421
22. BOTTA, M., DE ANGELIS, F., GAMBACORTA, A., LABBIENTO, L. și NICOLETTI, R., J.Org.Chem., **50**, 1985, p. 1916
23. BILLMAN, J.H. și TAI, K.M., J.Org.Chem., **23**, 1958, p. 535
24. YAMAMOTO, H. și MARUOKA, K.J., J.Amer.Chem.Soc., **103**, 1981, p. 4186
25. POJER, P.M., Aust.J.Chem., **32**, 1979, p. 201
26. GANEM, B. și WROBEL, J.E., Tetrahedron Lett., **22**, 1981, p. 3447
27. YAMADA, K., TAKEDA, M. și WAKUME, T., Tetrahedron Lett., **22**, 1981, p. 3869
28. SASANTI, S., MIYAZAKI, T., MARNONA, K. și YAMAMOTO, H., Tetrahedron Lett., **24**, 1983, p. 4711
29. KANO, S., TANAKA, Y., SUGINO, E. și HIBIN, S., Synthesis, 1980, p. 695
30. STASKUM, B. și ES, T., J.Chem.Soc., 1966, p. 531
31. NEIMANN, C. și BIXLER, R.L., J.Org.Chem., **23**, 1958, p. 575
32. FREIFELDER, M., SMART, W.D. și STONE, G.R., J.Org.Chem., **27**, 1962, p. 2209
33. BURGER, A. și BENNET, W., J.Amer.Chem.Soc., **72**, 1950, p. 5414
34. EMERSON, W.S., Org.React., **4**, 1948, p. 174
35. MOOREN, M.L., Org.React., **5**, 1949, p. 301
36. INGERSOLL, A.W., Org.Synth.Coll., **2**, 1941, p. 503
37. BACH, R.D., J.Org.Chem., **33**, 1968, p. 1647
38. BORCH, R.F., BERNSTEIN, H.D. și DURST, H.D., J.Amer.Chem.Soc., **93**, 1971, p. 2897
39. KIM, S., OH, C.H., KO, J.S., AHN, K.H. și KIM, Y.J., J.Org.Chem., **50**, 1985, p. 1927
40. EMERSON, W.S. și URBANECK, C.A., J.Amer.Chem.Soc., **63**, 1941, p. 741
41. KRISZA, D.K., GEMES, J., STEINGASZNER, P., MANDY, T. și MUSKEVITZ, J., Brevet Ungaria nr. 3272/1972; conf. CA, **76**, 1972, 126569e
42. KIRBY, A.F., Brevet SUA nr. 3522309/1970
43. SANDRIDGE, L., Brevet SUA nr. 3541153, 1970
44. DOVELL, T.S., Brevet Germania nr. 1803914, 1969
45. ANDRE-KOLER, M., Teză doctorat, 1984, Zurich
46. *** Dictionary of Organic Compounds, **2**, 1949

Intrat în redacție : 22. XII. 1993

CRISTINA VLASE
CORNELIU ONISCU
PAVEL TĂLPĂLARU

Modelarea procesului de acilare a amoxicilinei cu sulbactama

C.Z.: 66.095.1:615.779.925

The paper presents the modelling of amoxycillin accylation with sulbactam in order to get a new antimicrobian-activity compound. The mathematical model was estabilished and the optimum values of the process parameters in amoxycillin accylation with sulbactam were determined.

Fenomenul de rezistență bacteriană a fost detectat încă de la începutul utilizării antibioticelor. În prezent, strategia consacrată pentru contracararea acestui fenomen este asocierea antibioticelor cu inhibitori enzimatici. Inhibitorii de beta-lactamază sunt în prezent intens studiați; acțiunea lor se manifestă ca urmare a faptului că reacționează selectiv cu enzimele (beta-lactamaze), prezervând în forma activă antibioticele beta-lactamice cu care sunt asociate și, în acest mod, ducând la lărgirea spectrului de acțiune a acestora. Sunt deja lansate în terapie asociații fizice ale penicilinelor și cefalosporinelor cu inhibitori de beta-lactamază, cum ar fi: acidul clavulanic (1), sulbactama (2), precum și derivați ai sulbactamei de tipul tazobactamei (3):

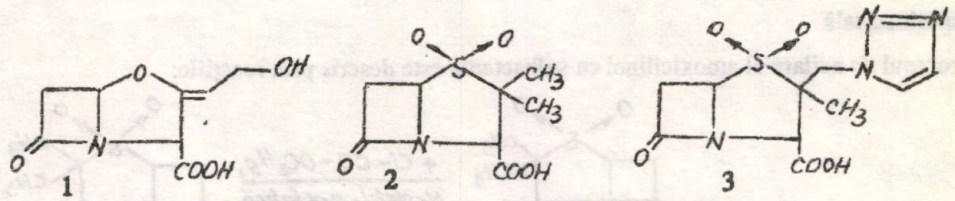


Fig. 1. Inhibitori de beta-lactamază utilizați în terapie

Câteva astfel de asociații ale penicilinelor și cefalosporinelor cu inhibitori de beta-lactamază sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
ASOCIAȚII FIZICE ANTIBIOTIC-INHIBITOR UTILIZATE CLINIC

Nr.crt.	Asociație antibiotic-inhibitor	Proporție de asociere	Denumire/firmă producătoare
1.	Amoxicilină-clavulanat de sodiu	2:1	Augmentin/Beecham
2.	Ticarcilină-clavulanat de sodiu	3:1	Timentin/Beecham
3.	Ampicilină-sulbactamă	2:1	Unasyn/Pfizer
4.	Cefoperazonă-sulbactamă	2:1	Sulperazon/Pfizer
5.	Piperacilină-tazobactamă	8:1	Tazocin/Lederle

Ing. CRISTINA VLASE, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice, Iași
Prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, prof. dr. PAVEL TĂLPĂLARU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Pentru administrarea orală se utilizează şi asociaţii chimice de tipul bis-esterilor de metan-diol, uşor hidrolizabili "in vivo", clasă din care se remarcă sultamicilina.

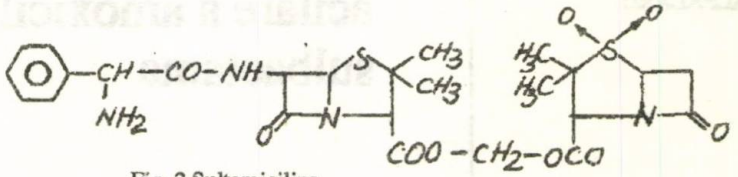


Fig. 2 Sultamicilina

Studii farmacologice recente au arătat că dintre inhibitorii de beta-lactamază utilizaţi în terapie, se remarcă sulbactama [1], deşi sulbactama este un inhibitor mai slab decât acidul clavulanic faţă de o serie de beta-lactamaze, prezintă un spectru de inhibiţie mai larg şi nu este inductoare de beta-lactamaze.

Cercetările au ca scop realizarea de asociaţii chimice ale penicilinelor şi cefalosporinelor cu sulbactama. Dintre derivaţii penicilinelor, se remarcă amida amoxicilinei cu sulbactama, ca având acţiune antibiotică faţă de unii producători de penicilinază (specii de Escherichia Coli şi Klebsiella pneumoniae).

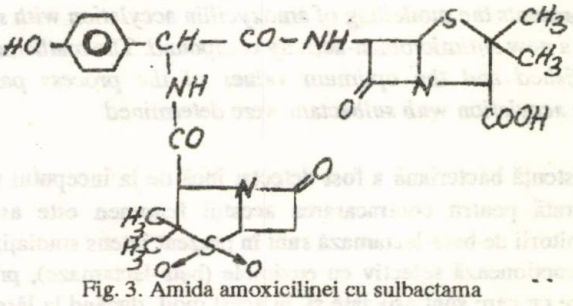


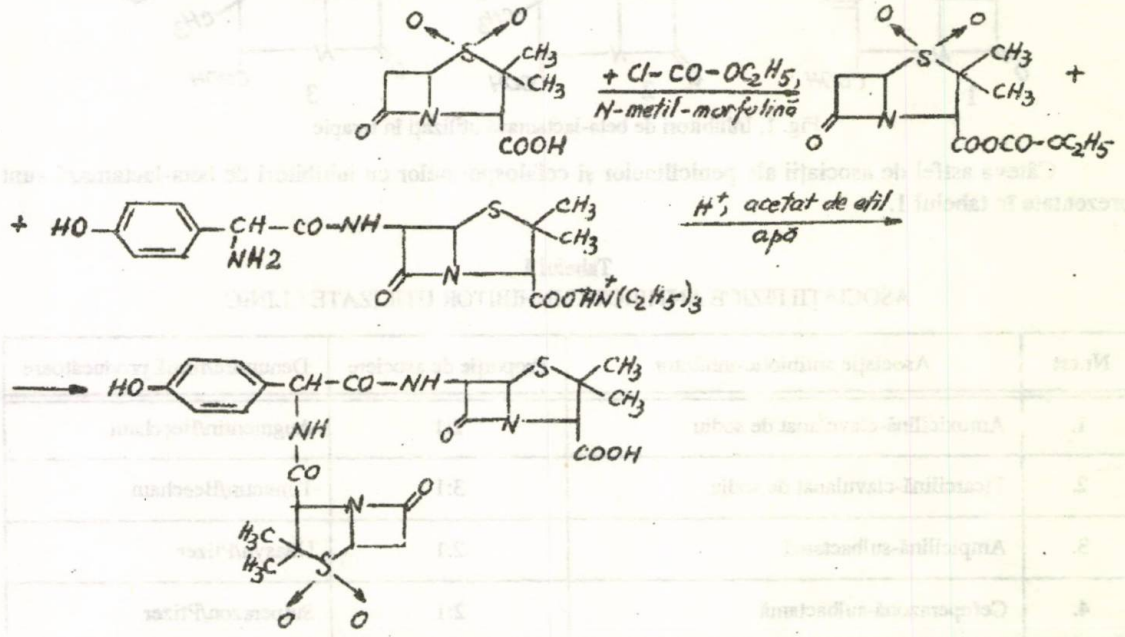
Fig. 3. Amida amoxicilinei cu sulbactama

Sinteza acestui compus s-a realizat prin acilarea aminei din catena laterală a amoxicilinei cu o anhidridă mixtă a sulbactamei.

Lucrarea prezintă optimizarea procesului de acilare în vederea maximizării randamentului.

Partea experimentală

Procesul de acilare al amoxicilinei cu sulbactama este descris prin reacţiile:



Sulbactama acid se dizolvă în acetonă anhidră şi se adaugă trietilamină în cantitate stoichiometrică. Sarea de trietilamoniu, astfel formată, se răceşte la -20+-25°C, se adaugă N-metil-morfolină (0,01 moli/ mol); amestecul se agită câteva minute după care se adaugă cloroformiat de etil sau metil. Masa de reacţie se menţine sub agitare energică timp de 2 h, după care se răceşte la -55°C, urmând a se utiliza la acilarea amoxicilinei.

În paralel, se dizolvă amoxicilina trihidrat în dimetilformamidă şi se tratează cu trietilamină. Soluţia rezultată se agită la 0°C timp de 15 min apoi se răceşte la -25°C şi se tratează cu anhidrida mixtă a cărei descriere a fost menţionată anterior.

Amestecul de reacţie se agită timp de 40-90 min la temperaturi de -40÷+15°C, utilizând în reacţie un raport molar anhidră mixtă/amoxicilină cuprins între 1 şi 2,35.

Pentru stabilirea parametrilor optimi ai acestui proces, s-a realizat un studiu de modelare bazat pe metoda planificării experimentelor şi utilizarea ecuaţiilor de regresie. Experimentările s-au realizat pe baza unui program compus rotabil cu trei variabile [2].

În toate experimentele efectuate conform programului ales, masa de reacţie s-a prelucrat astfel: după expirarea timpului de reacţie s-a adăugat 1 volum de acetat de etil şi 2 volume de apă. S-au separat fazele; faza organică s-a anhidrizat cu sulfat de sodiu anhidru şi s-a decolorat cu cărbune activ. Soluţia obţinută după filtrare s-a concentrat până la un ulei. Uleiul s-a triturat cu hexan-toluen 1:1 până la cristalizare. Produsul s-a spălat cu hexan şi s-a uscat.

Modelarea procesului de acilare a amoxicilinei cu anhidrida mixtă a sulbactamei

Experimentările preliminare au indicat că performanţa procesului de acilare este dependentă de temperatură, timp de reacţie şi raportul molar dintre reactanţi.

S-a ales, ca program de experimentare, un program central compus rotabil şi s-a propus, ca model pentru estimarea randamentului, o ecuaţie de regresie de gradul 2, de forma:

$$y = b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{11}x_1^2+b_{22}x_2^2+b_{33}x_3^2+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3$$

În tabelele 2 şi 3 sunt prezentate valorile reale şi codificate ale variabilelor şi respectiv programul de desfăşurare a experimentelor.

Efectuând calculele conform [2], se ajunge la următoarea ecuaţie de regresie pentru randament:

$$y=67,577+0,113x_1-8,664x_2+4,752x_3-9,8125x_1^2-9,989x_2^2-7,196x_3^2-7,625x_1x_2+2x_1x_3+0,875x_2x_3 \quad (A)$$

Pentru a determina valoarea maximă a funcţiei, se apelează la condiţiile necesare de extrem, ce se obţin prin diferenţierea ecuaţiei (A) în raport cu x_1, x_2, x_3. Sistemul de ecuaţii obţinut este linear şi neomogen, în necunoscutele x_1, x_2, x_3.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial y}{\partial x_1} = 0,113 - 2x9,8125x_1 - 7,625x_2 + 2x_3 = 0 \\ \dfrac{\partial y}{\partial x_2} = -8,664 - 2x9,989x_2 - 7,625x_1 + 0,875x_3 = 0 \\ \dfrac{\partial y}{\partial x_3} = 4,752 - 2x7,196x_3 + 2x_1 + 0,875x_2 = 0 \end{cases}$$

Prin rezolvarea sistemului se obţin valorile:

$$\begin{cases} x_1^0 = 0,2377 \\ x_2^0 = -0,5098 \\ x_3^0 = 0,3322 \end{cases}$$

Tabelul 2

NIVELURILE VARIABILELOR INDEPENDENTE

Nr. crt.	Variabila	Codificare	Niveluri codificate			Pas
			-1	0	+1	
1.	Timp de reacţie, min	x_1	40	60	80	20
2.	Temperatură, °C	x_2	-40	-20	0	-20
3.	Raport molar anhidrină / amoxicilină	x_3	1,0	1,5	2,0	0,5

Tabelul 3

MATRICE DE EXPERIMENTARE (PROGRAM CENTRAL COMPUS ROTABIL) ȘI RANDAMENTELE OBȚINUTE

Nr. crt.	x_o	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	R, %
1.	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	40
2.	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	52
3.	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	39
4.	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	26,5
5.	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	32
6.	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	58
7.	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	40,5
8.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	30
9.	1	-1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	0	45
10.	1	1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	0	37
11.	1	0	-1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	62
12.	1	0	1,682	0	0	2,828	0	0	0	0	19
13.	1	0	0	-1,682	0	0	2,828	0	0	0	30
14.	1	0	0	1,682	0	0	2,828	0	0	0	66,8
15.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67,7
16.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	68,2
17.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66,8
18.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67,0
19.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67,5
20.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67,8

Aceste valori, după decodificare, permit determinarea parametrilor optimi reali și anume:

- timp de reacție: 65 min,
- temperatura: -30°C,
- raport molar anhidridă/amoxicilină: 1,66

Condiţiile suficiente de extrem se obţin din expresia hesseanului H_3:

$$H_3 = \begin{vmatrix} y_{x_1x_1} & y_{x_1x_2} & y_{x_1x_3} \\ y_{x_2x_1} & y_{x_2x_2} & y_{x_2x_3} \\ y_{x_3x_1} & y_{x_3x_2} & y_{x_3x_3} \end{vmatrix} \Big/ (x_1^0, x_2^0, x_3^0)$$

care, în cazul de faţă, are forma:

$$H_3 = \begin{vmatrix} -49,625 & -7,625 & 2 \\ -7,625 & -19,978 & 0,875 \\ 2 & 0,875 & -14,392 \end{vmatrix}$$

Deoarece $H_1<0$, $H_2>0$, $H_3<0$, rezultă că (x_1^0, x_2^0, x_3^0), realizează un maxim pentru funcţia $y=y(x_1, x_2, x_3)$ dată de ecuaţia (A):

Valoarea maximului este dată de $y_{max} = y(x_1^0, x_2^0, x_3^0) = 68,7\%$.

Concluzii

1. Se descrie sinteza unui nou compus care prezintă proprietăţi antibacteriene, compus ce se obţine prin acilarea amoxicilinei la gruparea aminică cu o anhidridă mixtă a sulbactamei.

2. S-a stabilit modelul matematic al procesului cu ajutorul căruia s-au determinat condiţiile optime pentru reacţia de acilare şi care duc la randamentul maxim de 68,7%.

Bibliografie

1. WEBER, A. şi SANDERS, C., Antimicrobial Agents and Chemotherapy, **34**, 1990, p. 156
2. MIHAIL, R., Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii din tehnologia chimică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976

Intrat în redacţie: 3 VIII 1993

MIRELA IONIȚĂ-MÂNZATU
RODICA ARIZAN
VASILE IONIȚĂ -MÂNZATU
MIREL DRĂGHICI

Influența soluțiilor apoase tratate în câmp magnetic asupra biosintezei acidului citric

C.Z.: 573.6:661.734.1

The efficiency of the citric acid biosynthesis - by Aspergillus niger - in submerged process, has been clearly improved using the magnetic field - treated water to achieve the fermentation medium. The experimentally found quantitative increments, ranged between 30 and 100%, were assigned to the magnetic field treated - water property to increase the efficiency in the initial process phases, possibly by easing the formation of active centres and their placing in positions that optimally influence the biochemical processes. There were found no alteration of the biochemical cycle, during the fermentation processes, the G.C. analysis proving predominant citric acid production.

În literatura de specialitate, problema comportării lichidelor în câmp magnetic a cunoscut o evoluție neliniară, caracteristică domeniilor ce par să ducă la rezultate spectaculoase, dar sunt în realitate puternic afectate, pe de o parte de lipsa aprofundării teoretice a fenomenelor, iar pe de altă parte (și probabil în corelație cu aceasta) de rezultatele contradictorii ale experimentelor.

Incontestabil însă, în ultima perioadă, studiul apei în general și a posibilelor modificări induse asupra structurilor, mai mult sau mai puțin organizate, proprii acesteia sau ionilor hidratați, prin acțiunea factorilor externi (câmp magnetic, câmp electric, radiații laser etc.) se bucură de o atenție deosebită, problema fiind abordată prin tehnici de înaltă performanță, dintre care se menționează spectrometria de masă cu timp de zbor [1-4], spectrometria IR de înaltă rezoluție [5,6], iar structurile posibile estimate prin metode statistice sofisticate [7,8] corelate cu observații spectrale.

Este de așteptat ca factorii externi din categoria celor menționați să perturbe structurile existente în apă sau soluții apoase, având probabil un efect destructiv, finalizat prin dezorganizarea, cel puțin temporară, a acestora, dar nu poate fi exclusă nici posibilitatea formării unor structuri de o complexitate sporită, care să influențeze în mod semnificativ procesele chimice sau biochimice ce se desfășoară într-un astfel de mediu apos.

În domeniul tratării lichidelor în câmpuri fizice, se menționează interesul de care s-au bucurat observațiile privind acțiunea câmpului magnetic asupra apei, având ca efect diminuarea sau eliminarea completă a crustelor de sedimentare ce se formează curent în schimbătoarele de căldură [9-11]. Unele studii evidențiază efectele apei tratate în câmp magnetic asupra sistemelor biologice [12,13]. Ca o reușită, cu evident caracter comercial, trebuie privită concretizarea de către renumitele firme McDonell Douglas și DuPont a cercetărilor în domeniul influenței câmpului magnetic asupra carburanților prin realizarea unui dispozitiv generator de câmp magnetic capabil, conform datelor oferite de firme, să reducă consumul de carburanți cu 10-30% [14-16].

În vederea testării capacității apelor tratate în câmp magnetic de a influența procesele biologice, s-a selectat ca suport experimental un procedeu submers de biosinteză a acidului citric de către Aspergillus niger. Alegerea s-a bazat pe următoarele argumente:

Biofiz. MIRELA IONIȚĂ-MÂNZATU, biol. RODICA ARIZAN, dr.fiz. VASILE IONIȚĂ-MÂNZATU și dr.chim. MIREL DRĂGHICI, S.C. Biotehnos S.A. București

- în cadrul laboratorului s-a reuşit selecţionarea unei tulpini de Aspergillus niger capabilă să ducă la rezultate experimentale reproductibile, prin fermentaţie submersă;

- mediul de cultură (sulfaţi de magneziu, potasiu, zinc, fosfat de sodiu, zaharoză) poate fi realizat utilizând reactivi de înaltă puritate;

- acidul citric obţinut poate fi determinat cantitativ cu o precizie acceptabilă (±5%), lucrând direct cu mediu de fermentaţie, fără prelucrări suplimentare.

Pentru prelucrarea apei în câmp magnetic s-a folosit o instalaţie proprie [17], având următoarele caracteristici:

- debit de apă trecută prin câmp magnetic: 3 l/min;

- inducţia câmpului magnetic: variabilă, ceea ce duce la un gradient mare de câmp, conform graficelor din figurile 1 şi 2.

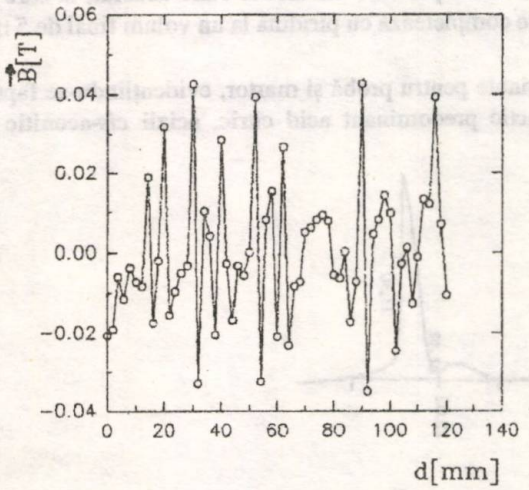


Fig. 1. Variaţia inducţiei câmpului magnetic în interiorul dispozitivului

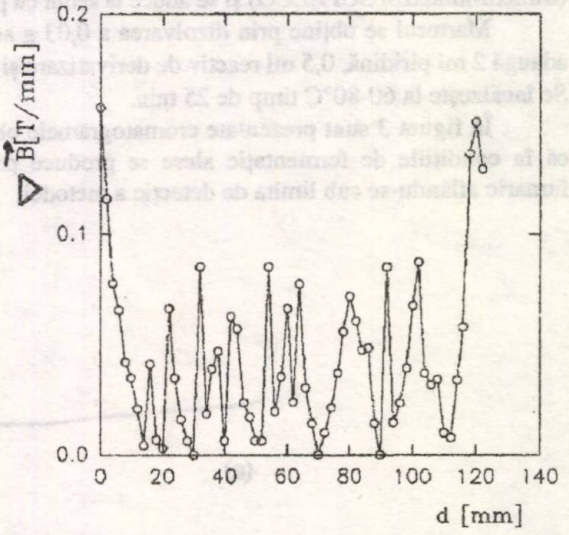


Fig. 2. Gradientul inducţiei magnetice în interiorul dispozitivului

Partea experimentală

Experimentele s-au realizat în trei variante, astfel:

1. Varianta 1 (V_1) : apa de robinet trecută prin câmp magnetic a fost ulterior completată cu săruri minerale şi zaharoză, obţinându-se mediul de cultură;

2. Varianta 2 (V_2) : mediul de cultură preparat cu apa de robinet a fost apoi trecut prin câmp magnetic;

3. Martor (M) : mediul de cultură preparat cu apă curentă.

Indiferent de variantă, mediile de cultură (având compoziţii chimice identice) au fost sterilizate în autoclavă la 0,9 atm timp de 30 min şi apoi inoculate cu suspensie de spori de Aspergillus niger, în concentraţie de 10^9. Experienţa s-a efectuat timp de 5 zile (120 h) la temperatura de 30°C, sub agitare continuă.

Evoluţia procesului de fermentaţie a fost controlată prin cromatografie pe strat subţire, prin depunerea unor volume de 20 µl din mediul de fermentaţie, pe plăci de silicagel G (Merck), eluţie cu butanol-acid formic (80%) - apă, 7:3:12, identificare cu verde de brom-crezol (pete de culoare galbenă), obţinându-se valori Rf de circa 0,83.

Pentru determinarea cantitativă s-a ales metoda Marrier şi Boulet [18] îmbunătăţită [19], având la bază reacţia Furth şi Herrmann [20]. Metoda se bazează pe formarea unui produs colorat în urma reacţiei acidului citric cu anhidrida acetică în mediu cu piridina. Reacţia nu este specifică, fiind semnalaţi o serie de acizi care răspund asemănător acidului citric, dintre aceştia acizii *cis*-aconitic şi fumaric făcând parte din ciclul biochimic al acidului citric [21,22] şi având, la lungimea de undă de 427 nm, utilizată în această lucrare pentru determinări cantitative, valori ale coeficientului molar de extincţie destul de apropiate.

Din acest motiv s-a efectuat un control analitic prin cromatografie de gaze, în vederea depistării eventualilor acizi concurenţi. S-a lucrat pe un aparat HRGS-5300, Carlo Erba, cu coloana OV-1 (25 m x 0,32 mm x 0,1µm), în următoarele condiţii:

- debit de gaz purtător: 2 ml/min;
- temperatură injector: 300°C
- temperatură detector: 300°C
- raport de splitare: 10/1
- atenuare: 2^5
- volum injectat: 1 µl
- program de temperatură: palier de 2 min la 70°C şi apoi încălzire cu gradient de 5°C/min până la 280°C.

Prepararea probei: 2 ml mediu de fermentaţie se filtrează (bandă albastră) şi se adaugă 10 ml de acetonă; se centrifughează la 3000 rpm, iar supernatantul este filtrat prin sulfat de sodiu anhidru pentru îndepărtarea apei. Filtratul se concentrează pe baie de apă la 80°C până la circa 0,5 ml; se adaugă 1 ml alcool etilic şi 2 ml piridină. Soluţia este trecută într-un balon cotat de 5 ml, se adaugă 0,5 ml reactiv de derivatizare (trimetil-imidazol SUPELCO) şi se aduce la semn cu piridina. Se încălzeşte la 60-80°C timp de 25 min.

Martorul se obţine prin dizolvarea a 0,03 g acid citric p.a. în 1 ml alcool etilic absolut, la care se adaugă 2 ml piridină, 0,5 ml reactiv de derivatizare şi se completează cu piridină la un volum final de 5 ml. Se încălzeşte la 60-80°C timp de 25 min.

În figura 3 sunt prezentate cromatogramele obţinute pentru probă şi martor, evidenţiindu-se faptul că în condiţiile de fermentaţie alese se produce practic predominant acid citric, acizii *cis*-aconitic şi fumaric aflându-se sub limita de detecţie a metodei.

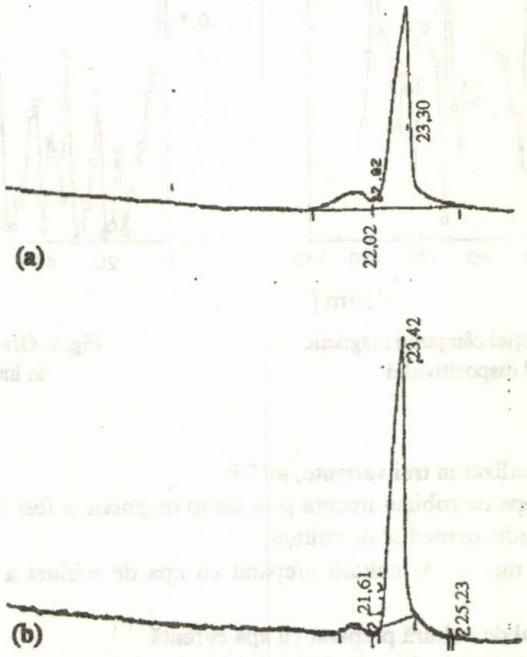


Fig. 3. Cromatogramele martorului (*a*) şi ale probei (*b*) conţinând acid citric

Pentru determinarea acidului citric din mediul de fermentaţie prin metoda spectrofotometrică Marrier şi Boulet s-au utilizat reactivii: anhidridă acetică p.a. (Riedel - de Haen), piridină p.a. (Fluka A.G.) şi acid citric p.a. (MATPUR S.A.), procedând conform modului de lucru prezentat.

Mediul de fermentaţie este centrifugat la 3000 rpm timp de 30 min, iar supernatantul este colectat şi filtrat (banda albastră). Într-un număr corespunzător de eprubete cu volumul de 10-15 ml se introduce câte 1 ml din probele ce urmează a fi analizate. Se adaugă în fiecare eprubetă câte 1,3 ml piridină şi se agită şi apoi câte 5,7 ml anhidridă acetică şi se agită din nou. Eprubetele se introduc imediat după agitare într-o baie termostatată la 32±1°C, unde se menţin 30 min.

Paralel se prepară o soluţie martor, pornind de la 1 ml apă distilată, în care se adaugă reactivii şi se realizează termostatarea, conform procedurii de mai sus.

După termostatare se citesc extincţiile (s-a folosit un spectrofotometru M40) faţă de martorul apa distilată.

Pentru trasarea curbei de calibrare s-au folosit soluţii apoase de acid citric cu următoarele concentraţii: 200 µg/ml, 300 µg/ml, 400 µg/ml, 500 µg/ml). Acestea sunt tratate în aceeaşi manieră ca şi probele (evident, fără centrifugare şi filtrare). În figura 4 este prezentată dreapta de calibrare.

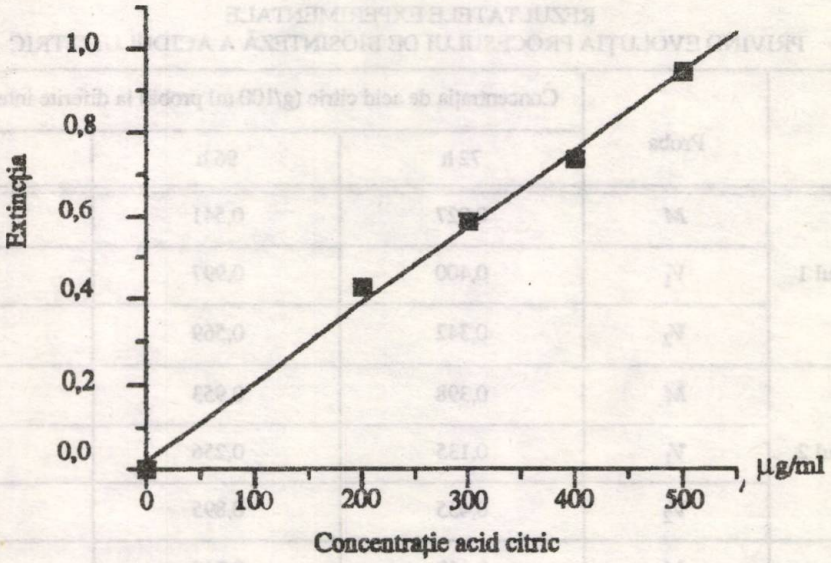


Fig. 4. Dreapta de calibrare pentru determinarea acidului citric din mediul de fermentaţie

Precizia metodei este de ± 5%. Pentru a verifica efectul matricei (mediul de fermentaţie) asupra preciziei metodei s-a apelat la metoda adiţiei interne, adăugând într-o probă de concentraţie x µg/ml cantităţi corespunzătoare de acid citric p.a. pentru a obţine concentraţii finale de 100+x, 200+x, şi respectiv 300+x µg/ml. Din figura 5 se poate constata că efectul matricei este semnificativ în limita unui interval de eroare de ± 5%.

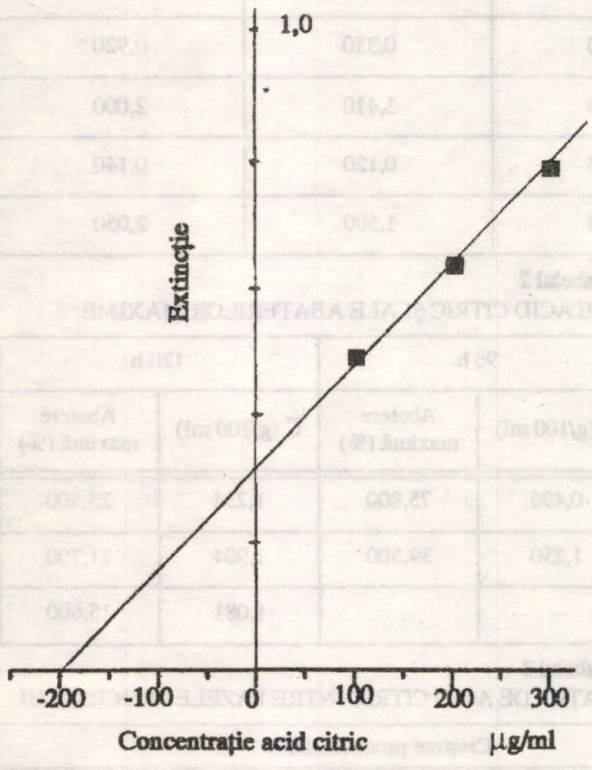


Fig. 5. Calibrarea în metoda adiţiei interne

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obţinute în urma realizării a şase experimente, de o durată totală de 120 h fiecare, determinările de acid citric efectuându-se după 72, 96 şi respectiv 120 h.

În urma observaţiei, că modul de lucru aplicat în cazul probei V_2 duce la rezultate inferioare martorului (experimentele 1-3), această variantă a fost abandonată.

Din tabelul 1 se constată, atât pentru martor, cât şi pentru probele provenind din experimentele de tip V_1 o dispersie relativ mare a datelor experimentale care creează dificultăţi în interpretarea statistică a rezultatelor. Din acest motiv au fost eliminate valoarea probei martor obţinută în experimentul 6 şi valoarea probei de tip V_1 obţinută în experimentul 2, considerate "accidente" experimentale.

Pentru probele luate în considerare s-au calculat valorile medii ale concentraţiilor în diferite etape ale proceselor şi abaterea maximă faţă de acestea (tabelul 2).

S-a estimat, de asemenea, viteza de desfăşurare a procesului în fazele sale cele mai semnificative prin calcularea creşterii procentuale a concentraţiei de acid citric pe parcursul a 24 h.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE
PRIVIND EVOLUȚIA PROCESULUI DE BIOSINTEZĂ A ACIDULUI CITRIC

	Proba	Concentrația de acid citric (g/100 ml probă) la diferite intervale de timp		
		72 h	96 h	120 h
Experimentul 1	*M*	0,227	0,541	1,175
	V_1	0,400	0,997	1,710
	V_2	0,342	0,569	0,911
Experimentul 2	*M*	0,398	0,953	1,312
	V_1	0,135	0,256	0,726
	V_2	0,435	0,895	1,136
Experimentul 3	*M*	0,142	0,740	1,395
	V_1	0,284	0,756	1,680
	V_2	0,234	0,712	1,196
Experimentul 4	*M*	0,310	0,730	1,370
	V_1	1,050	1,590	2,080
Experimentul 5	*M*	0,080	0,350	0,920
	V_1	0,950	1,410	2,000
Experimentul 6	*M*	0,088	0,120	0,140
	V_1	1,150	1,500	2,050

Tabelul 2

VALORILE CONCENTRAȚIILOR MEDII DE ACID CITRIC ȘI ALE ABATERILOR MAXIME

Proba	72 h		96 h		120 h	
	$\overline{C}$ (g/100 ml)	Abatere maximă (%)	$\overline{C}$ (g/100 ml)	Abatere maximă (%)	$\overline{C}$ (g/100 ml)	Abatere maximă (%)
M (exp.1-5)	0,169	83,400	0,496	75,800	1,234	25,400
V_1 (exp.1,3-5)	0,767	63,500	1,250	39,500	1,904	11,700
V_2 (exp. 1-3)					1,081	15,600

Tabelul 3

CREȘTERILE PROCENTUALE ALE CONCENTRAȚIEI DE ACID CITRIC ÎNTRE FAZELE PROCESULUI

Proba	Creștere procentuală, %	
	72-96 h	96-120 h
M (exp.1-5)	197,000	149,000
V_1 (exp. 1,3-6)	62,900	52,300

Datele obţinute duc la următoarele concluzii:

1. În toate fazele semnificative ale experimentelor (72, 96 şi 120 h) concentraţia de acid citric obţinută prin aranjamentul experimental de tip V_1 este mai mare decât cea realizată în probele martor, ceea ce sugerează că apa tratată în câmp magnetic are un efect de stimulare a proceselor biochimice din mediul de cultură.

2. Raportul între concentraţiile determinate în probele de tip V_1 şi martor la diferite intervale de timp, respectiv:

$$\frac{\overline{C_{V_1}}}{\overline{C_M}}(72\ h) = 4,54 \qquad \frac{\overline{C_{V_1}}}{\overline{C_M}}(96\ h) = 2,52 \qquad \frac{\overline{C_{V_1}}}{\overline{C_M}}(120\ h) = 1,54$$

sugerează că efectul de stimulare a proceselor de biosinteză realizat de apa tratată în câmp magnetic este mai puternic în fazele iniţiale ale procesului, când se ating concentraţii mai ridicate de acid citric, după care creşterea acestora se realizează într-un ritm inferior martorului. Acest lucru este evident şi în tabelul 3, din care rezultă că în ultimele 48 h martorul realizează creşteri de concentraţie mult mai semnificative decât probele V_1, în care apar deja efectele diminuării concentraţiilor de materii prime consumate în sinteză.

3. Atât pentru probele martor cât şi pentru cele de tip V_1, abaterile maxime faţă de valorile medii de concentraţie calculate la diferite intervale de timp (tabelul 2) variază în acelaşi sens, respectiv există o tendinţă evidentă de diminuare a acestora spre sfârşitul procesului. Dacă se apreciază că randamentul global al procesului de biosinteză a acidului citric în condiţiile experimentale selectate este influenţat, pe de-o parte, de viteza de formare a centrilor activi din sistem, iar pe de altă parte, de deplasarea echilibrului proceselor chimice care concură la obţinerea produsului final, observaţiile din tabelul 2 sugerează că apa tratată în câmp magnetic influenţează în primul rând formarea centrilor activi (dovadă cantităţile mai mari obţinute în comparaţie cu martorii) şi mai puţin prin deplasarea echilibrelor de reacţie, care par să fie condiţionate, mai degrabă, de micile diferenţe inevitabile între experimente, de unde şi influenţa asemănătoare asupra dispersiei rezultatelor, atât în cazul martorilor, cât şi a probelor de tip V_1.

Concluzii

Interpretarea rezultatelor experimentale duce la concluzia că în mediul conţinând apă tratată în câmp magnetic, procesul de biosinteză a acidului citric decurge cu un randament mai bun decât în prezenţa apei netratate. În condiţiile în care între cele două tipuri de ape nu există diferenţe de natură chimică, se poate afirma că formarea unui număr mai mare de centri activi în prezenţa apei tratate în câmp magnetic şi plasarea acestora în poziţii de intervenţie optimă asupra proceselor biochimice s-ar putea datora unui efect favorabil pe care apa tratată în câmp magnetic l-ar putea avea asupra organizării structurale a mediului de reacţie în sensul facilitării schimburilor, care au loc între celulă şi mediul de cultură.

Bibliografie

1. SELINGER, A. şi CASTLEMAN Jr., A.W., J.Phys.Chem., **95**, 1991, p. 8442
2. YANG, X. şi CASTLEMAN Jr., A.W., J.Phys.Chem., **95**, 1991, p.130
3. YANG, X. şi CASTLEMAN Jr., A.W., J.Phys.Chem., **113**, 1991, p. 6776
4. FUKE, K., MISAIZU, F., SANEKATA, M., TSUKAMOTO, K. şi IWATA, S., Supplement to Z.Phys., **D26**, 1993, p. 180
5. MARECHAL, Y., J.Phys. **2,3**, nr.4, 1993, p. 557
6. MARECHAL, Y., J.Phys. **97**, nr.12, 1993, p. 2846
7. XANTHEAS, SOTIRIS şi DUNNING, T.H., J.Chem.Phys., **99**, nr. 11, 1993, p. 8774
8. DANCHUK, V.D. şi KHAVRYUCHENKO, V.D., Pokl.Akad.Nauk.Ukr., **2**, 1993, p. 87
9. VINITCHI, V., Rev.Roum.Sci.Techn.-Electrotech.et Energy, **22**, nr. 4, 1977, p. 621
10. CHIRICĂ, M., GEORGESCU, G. şi MARINESCU, V., Energetica, **28**, nr. 8, 1977, p. 289
11. HIRAMA, Y., Brevet SUA nr. 4 935 133/19iunie 1990
12. LUONG-TOAN NGUYEN, Brevet Franţa nr. 8605508/23 oct.1987
13. ***, Brevet Germania DE 3424367 A1/9 ian.1986
14. MALCOMB, R.R., Brevet SUA nr. 4888113/19 dec. 1989
15. MITCHELL, J., Brevet SUA nr. 4808306/28 febr.1989
16. McDONELL DOUGLAS şi DUPONT, Brevet SUA nr.199104881/1991
17. IONIŢĂ-MÂNZATU, M., IONIŢĂ-MÂNZATU, V., MÂNZATU, I. şi DOMA, F., Cerere brevet invenţie 94-01470/5.09.1994 (OSIM)
18. MARRIER, J.R. şi BOULET, M., J.Dairy Sci., **41**, 1958, p. 1683
19. HARTFORD, C.G., Anal.Chem., **34**, nr. 3, 1962, p. 426
20. FURTH, O. şi HERRMANN, H., Biochem.Z., **280**, 1935, p. 488
21. STRYER, L., Biochimica, ed.3, Zanichelli, editore Sp.a., Bologna, 1989, p. 449
22. PINTADO, J., MURADO, M.A. şi GONZALES, P., Biotehnol.Lett., **15**, nr. 11, 1993, p. 1157

Intrat în redacţie : 25. V.1995

GHEORGHE NECHIFOR
BUJOR GABRIEL ALBU
DANIELA RAŢĂ
GEORGETA POPESCU

Membrane în procesele de separare

VII. Îndepărtarea compuşilor organici din soluţii apoase

C.Z.: 66.066.6

The removal of soluble organic compounds from the aqueous solutions is usually done by reverse osmosis. This paper presents the possibility of separating the low molecular weight solutes from various systems, using ultrafiltration membranes.

The two considered dyes (foodstuff orange and dispersion dye) are separated by an ultrafiltration membrane of polysulphone or polyamide, introducing in the separation system surface active agents of the alkyl pyrridinium, ammonium quaternary salts and alkyl-sulphate types.

The presented separation process, i.e. colloidal ultrafiltration, operates under hydrodynamic conditions and usual operating pressures the process being economically much more efficient than the reverse osmosis.

Ultrafiltrarea (UF) este recomandată pentru îndepărtarea sau recuperarea speciilor chimice cu mase moleculare mai mari de 9000 Daltoni din soluţii apoase. Metoda UF nu este eficientă pentru solviţii organici având masele moleculare mai mici de 300 Daltoni, procesul în acest caz fiind osmoza inversă (RO).

Pentru extinderea domeniului de utilizare a UF la solviţi cu mase moleculare sub 300 Daltoni, specialiştii de la Institutul de Cercetări asupra Substanţelor Tensioactive din cadrul Universităţii Oklahoma (SUA) au pus la punct aşa-numita ultrafiltrare coloidală. Aceasta constă în aditivarea efluenţilor apoşi cu coloizi hidrosolubili, urmată de îndepărtarea ionilor şi moleculelor prin UF [1-9]. Tehnicile utilizate până în prezent în cadrul ultrafiltrării coloidale includ ultrafiltrarea micelară (micellar enhanced ultrafiltration MEUF), ultrafiltrare cu polielectroliţi (polyelectrolytes enhanced ultrafiltration PEUF) şi ultrafiltrarea cu expulzare ionică (ion expulsion ultrafiltration IEUF). Atât în MEUF cât şi în PEUF, solviţii se adsorb pe suprafaţa speciilor coloidale, astfel încât compuşii, care în mod obişnuit trec prin membrana de UF în filtrat, se vor regăsi în concentrat. MEUF şi PEUF se numesc metode directe deoarece speciile de separat sunt menţinute în contact direct cu solviţii coloidali prin forţe fizice şi chimice. IEUF, operează în mod diferit prin expulzarea ionilor ţintă (de separat) din soluţia apoasă contaminată. Aceşti ioni sunt prezenţi într-o concentraţie mult mai mare în filtrat faţă de concentrat, majoritatea compuşilor coloidali rămânând în concentrat [10].

Partea experimentală

Membranele folosite în cadrul acestui studiu au fost preparate din polisulfonă Udel, de masă moleculară cuprinsă între 30-40 kDa, prin metoda inversiei de fază, tehnica imersiei - precipitării, în dimetilformamidă (DMF).

Studiile anterioare au recomandat pentru utilizarea în separări cu substanţe tensioactive (STA), membranele obţinute din amestecul 10% polisulfonă/DMF/amestec ternar [11].

Rezultatele obţinute pe membranele de polisulfonă au fost comparate cu cele obţinute pe o membrană comercială de poliamidă (MSI), având raza nominală a porilor de 0,2 μm, considerată etalon.

Dr. ing. GHEORGHE NECHIFOR, fiz. BUJOR GABRIEL ALBU, ing. DANIELA RAŢĂ şi dr. chim. GEORGETA POPESCU, Centrul de Cercetare pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane S.A. Bucureşti

Pentru caracterizarea membranelor obținute s-au utilizat:

- microscopia electronică cu baleiaj;
- teste hidrodinamice;
- metoda bubble - point.

Microscopia electronică cu baleiaj evidențiază structura asimetrică a membranelor. S-a utilizat un microscop electronic tip Leitz REM 1600 T, probele fiind fracturate în azot lichid pentru conservarea structurii.

În figura 1 este redată microstructura membranelor 10% polisulfonă/DMF/amestec ternar, iar în figura 2 a membranei de poliamidă.

Fig. 1. Microstructura membranei 10% PS/DMF/AT:(*a*) imagine în secțiune; (*b*) vedere dinspre fața poroasă

Fig. 2. Microstructura membranei de poliamidă: (*a*) imagine în secțiune; (*b*) vedere dinspre fața poroasă

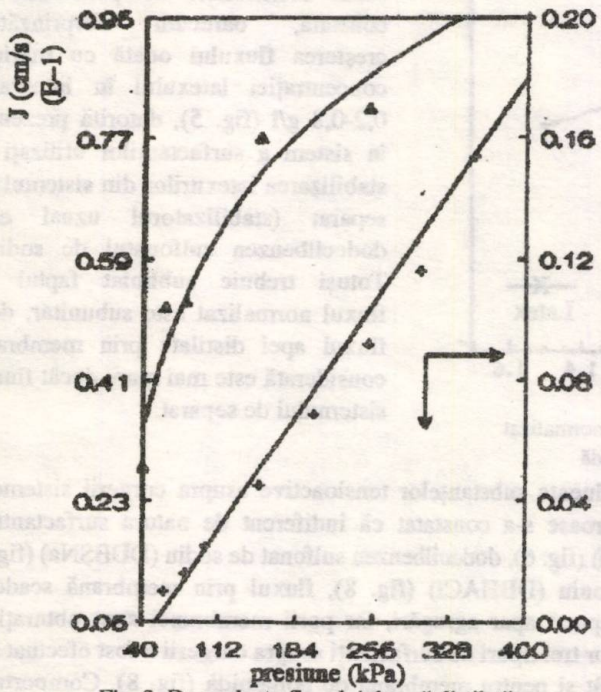


Fig. 3. Dependența fluxului de apă distilată la presiunea de lucru pentru membranele de poliamidă (+) și polisulfonă (Δ)

Diametrul maxim al porilor obținut prin metoda bubble-point a dus, pentru mai multe eșantioane, la valori cuprinse între 0,05-0,2 μm.

Testele hidrodinamice s-au efectuat cu ajutorul unei celule de UF cu regim de curgere directă la presiuni de lucru cuprinse între 40-300 kPa. Volumul util al celulei de lucru este de 200 cm^3, iar suprafața utilă a membranei este de 15 cm^2.

În figura 3 este reprezentată dependența de presiune a fluxurilor de apă distilată pentru membrana de polisulfonă (PS) și poliamidă (PA).

În cadrul lucrării s-a urmărit influența STA ionice asupra curgerii solviților organici.

S-au ales în vederea testării următorii compuși:

- latex de polistiren (PS-AF) furnizat de Centrul de Cercetări pentru Mase Plastice (diametrul mediu al particulelor de 200 Å și $pH = 7,0$);
- colorant orange alimentar (OA) utilizat de SINTOFARM S.A.;
- colorant de dispersie (CD).

Rezultate şi discuţii

Experimentele de ultrafiltrare coloidală au avut în vedere utilizarea a două tipuri de membrane comerciale pentru îndepărtarea compuşilor organici solubili din soluţii apoase. Cele două tipuri de membrane au structură asimetrică (fig. 1,2), cu strat activ microporos. Membrana din polisulfonă este o membrană integrală, iar membrana din poliamidă este o membrană cu suport textil. Este de aşteptat ca fluxul membranei din polisulfonă să fie mai mare decât cel al membranei din poliamidă, deoarece numărul macroporilor din substratul poros este mai compact la membrana din poliamidă (fig. 2b) decât cel al membranei din polisulfonă (fig. 1b).

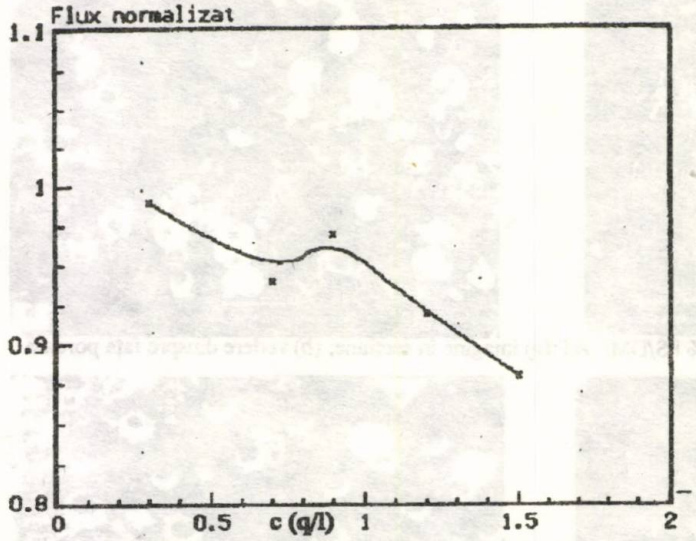


Fig. 4. Dependenţa de concentraţie a fluxului normalizat de latex pentru membrana de polisulfonă

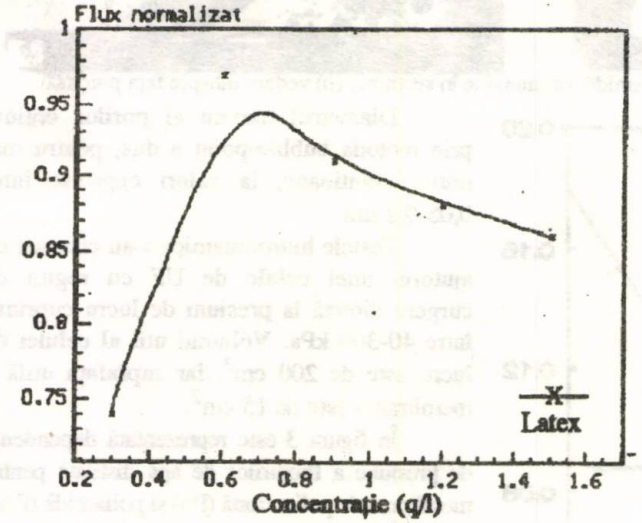


Fig. 5. Dependenţa de concentraţie a fluxului normalizat de latex pentru membrana de poliamidă

În figura 3 se observă că fluxul membranei din poliamidă este o funcţie lineară de presiunea de lucru (permeabilitate de $2x10^{-4}$ $cm.s^{-1}.kPa^{-1}$), în timp ce fluxul membranei de polisulfonă prezintă o abatere de la linearitate de peste 200 kPa, ceea ce denotă că membrana integrală suferă un fenomen de compactare datorită rezistenţei mecanice scăzute a stratului poros. Din acest motiv s-a ales pentru experimentele ulterioare domeniul de presiune 80-140 kPa.

Testele preliminare privind curgerea sistemelor disperse prin membranele din polisulfonă şi poliamidă arată că fluxul normalizat scade ca valoare odată cu creşterea concentraţiei latexului polistirenic supus ultrafiltrării, însă această scădere este continuă numai în cazul membranei din polisulfonă (fig. 4). În cazul membranei de poliamidă se constată, oarecum surprinzător, creşterea fluxului odată cu mărirea concentraţiei latexului în intervalul 0,2-0,8 g/l (fig. 5), datorită prezenţei în sistem a surfactanţilor utilizaţi la stabilizarea latexurilor din sistemul de separat (stabilizatorul uzual este dodecilbenzen sulfonatul de sodiu). Totuşi trebuie subliniat faptul că fluxul normalizat este subunitar, deci fluxul apei distilate prin membrana considerată este mai mare decât fluxul sistemului de separat.

În prima etapă a studiului privind influenţa substanţelor tensioactive asupra curgerii sistemelor disperse prin membrane asimetrice microporoase s-a constatat că indiferent de natura surfactantului utilizat: clorură de *n*-dodecilpiridiniu (nDoPyCl) (fig. 6), dodecilbenzen sulfonat de sodiu (DDBSNa) (fig. 7) sau clorură de benzil dimetil hexadecil amoniu (DBHACl) (fig. 8), fluxul prin membrană scade la jumătate, ceea ce arată că în sistemul de separat apar agregări, iar porii membranei sunt obturaţi de substanţele tensioactive. Studiul influenţei celor trei tipuri de surfactanţi asupra curgerii a fost efectuat atât pentru membrane de polisulfonă (fig. 6,7), cât şi pentru membrana de poliamidă (fig. 8). Comportarea similară în procesul de ultrafiltrare a celor două tipuri de membrane a permis ilustrarea cazurilor reprezentative de curgere a sistemelor aditivate cu surfactanţi prin cele trei grafice ilustrate.

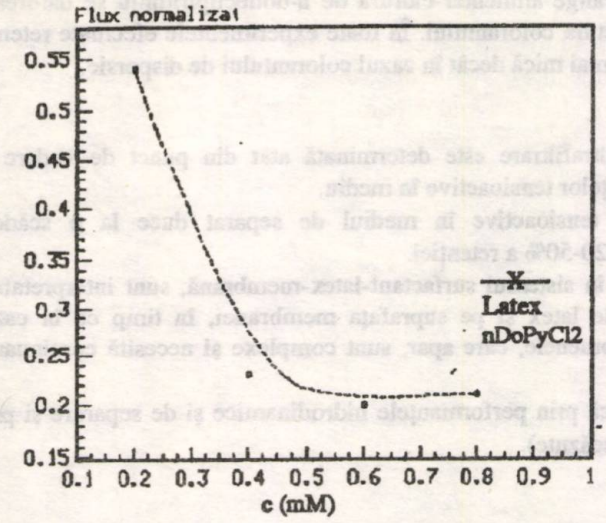


Fig. 6. Influența nDoPyCl asupra fluxului normalizat de latex prin membrana de PS

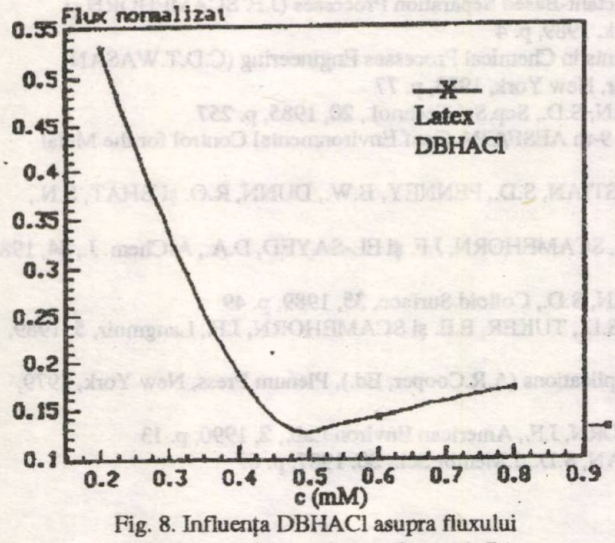


Fig. 8. Influența DBHACl asupra fluxului normalizat de latex prin membrana de PA

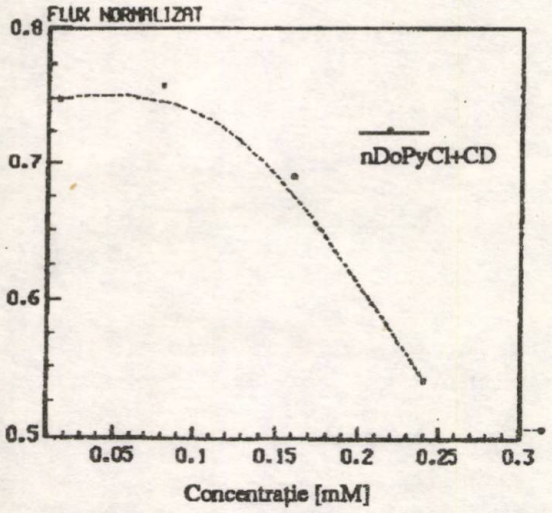


Fig. 9. Influența *n*DoPyCl asupra fluxului normalizat de orange alimentar

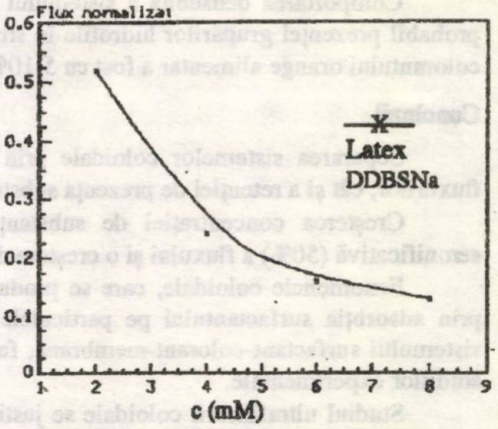


Fig. 7. Influența DDBSNa asupra fluxului normalizat de latex prin membrana de PS

Testele preliminare de ultrafiltrare coloidală efectuate au dus la o retenție de peste 98% a latexului de polistiren, conducând la ideea îndepărtării recuperative a coloranților dispersați din sisteme apoase. Cei doi coloranți considerați, orange alimentar și roșu de dispersie, au fost reținuți în proporție de 50% prin ultrafiltrare în absența substanțelor tensioactive și de peste 90% în prezența clorurii de *n*-dodecilpiridiniu.

Creșterea retenției se justifică prin agregarea sistemelor disperse în prezența surfactanților și respectiv formarea unor membrane lichide la interfața membrană-sistem de separat conținând surfactant (formarea gelului de colorant, respectiv apariția polarizării de concentrație). Această ipoteză este confirmată de scăderea drastică a fluxului normalizat în cazul colorantului de dispersie (fig. 10) și este mai greu interpretabilă în cazul colorantului orange alimentar (fig. 9).

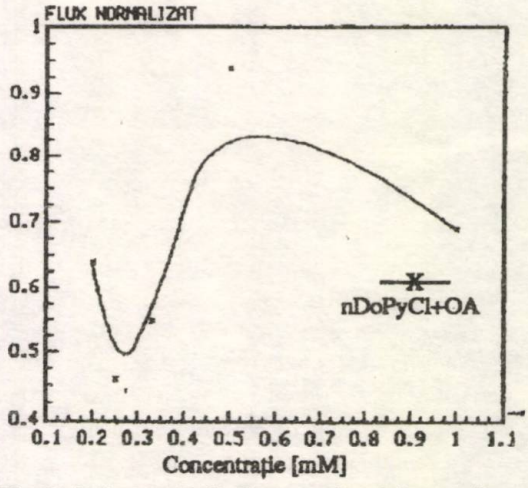


Fig. 10. Influența *n*DoPyCl asupra fluxului normalizat al colorantului de dispersie

Comportarea deosebită a sistemului orange alimentar-clorură de *n*-dodecilpiridiniu se datorează probabil prezenței grupărilor hidrofile în structura colorantului. În toate experimentele efectuate retenția colorantului orange alimentar a fost cu 5-10% mai mică decât în cazul colorantului de dispersie.

Concluzii

Separarea sistemelor coloidale prin ultrafiltrare este determinată atât din punct de vedere al fluxurilor, cât și a retenției de prezența substanțelor tensioactive în mediu.

Creșterea concentrației de substanțe tensioactive în mediul de separat duce la o scădere semnificativă (50%) a fluxului și o creștere de 20-50% a retenției.

Fenomenele coloidale, care se produc în sistemul surfactant-latex-membrană, sunt interpretabile prin adsorbția surfactantului pe particulele de latex și pe suprafața membranei, în timp ce în cazul sistemului surfactant-colorant-membrană, fenomenele, care apar, sunt complexe și necesită continuarea studiilor experimentale.

Studiul ultrafiltrării coloidale se justifică prin performanțele hidrodinamice și de separare și prin efectele tehnico-economice (presiuni de lucru scăzute).

Bibliografie

1. CHRISTIAN, S.D. și SCAMEHORN, J.F., Surfactant-Based Separation Processes (J.F. SCAMEHORN și J.H.HARWELL, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1989, p. 4
2. SCAMEHORN, J.F. și J.H.HARWELL, Surfactants in Chemical Processes Engineering (C.D.T.WASAN, M.E.GINN și D.O. SHANN Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988, p. 77
3. DUNN, R.O., SCAMEHORN, J.F. și CHRISTIAN, S.D., Sep.Sci.Technol., **20**, 1985, p. 257
4. SCAMEHORN, J.F. și CHRISTIAN, S.D., Proc. 9-th AESF/EPA Conf.Environmental Control for the Metal Finishing Industry, 1988
5. SCAMEHORN, J.F., ELLINGTON, R.T., CHRISTIAN, S.D., PENNEY, B.W., DUNN, R.O. și BHAT, S.N., AIChem. Symp. Ser., **250**, 1986, p. 48
6. CHRISTIAN, S.D., BHAT, S.N., TUCKER, E.E., SCAMEHORN, J.F. și EL-SAYED, D.A., AIChem. J., **34**, 1988, p. 189
7. DUNN, R.O., SCAMEHORN, J.F. și CHRISTIAN, S.D., Colloid.Surface, **35**, 1989, p. 49
8. SASAKI, K.S., BURNETT, S.L., CHRISTIAN, S.D., TUKER, E.E. și SCAMEHORN, J.F., Langmuir, **5**, 1989, p. 363
9. LEUNG, P.S., Ultrafiltration Membranes and Applications (A.R.Cooper, Ed.), Plenum Press, New York, 1979, p. 415
10. CHRISTIAN, S.D., TUKER, E.E. și SCAMEHORN, J.F., American Environ.Lab., **2**, 1990, p. 13
11. GIBBS, L.L., SCAMEHORN, J.F. și CHRISTIAN, S.D., J.Membr.Sci., **30**, 1987, p. 67

Intrat în redacție : 24. II. 1995

ILIE SIMINICEANU
CORNELIU PETRILA
CAMELIA GHERMAN

Determinarea factorului de accelerare la absorbţia gazelor în solvenţi chimici

C.Z.: 66.07

A new equation, used in determining the acceleration factor (E) of the adsorption, accompanied by a second degree reaction, is established. The equation is numerically tested. The values thus got allow concreting the kinetic equation of the global chemisorption process, function of the partial rate coefficients experimantal values.

Procesele chimice în care un component *A* din faza gazoasă reacţionează, după transferul la interfaţă, cu un compus *B* din faza lichidă au multiple aplicaţii industriale atât la *purificarea* gazelor (de exemplu, eliminarea dioxidului de carbon prin absorbţie selectivă în soluţii activate de carbonat de potasiu), cât şi la *sinteza* unor produşi (de exemplu, sinteza acidului azotic, obţinerea fenolului prin oxidarea cumenului, fermentaţia aerobică). Există şi procese în care se absorb două sau mai multe gaze, cu sau fără desorbţia concomitentă a unui produs. La absorbţia unui singur gaz se pot distinge mai multe cazuri, în funcţie de tipul reacţiei: reacţie ireversibilă de ordinul I, ireversibilă de ordinul II, ireversibilă cu ordinele *m* şi *n*, precum şi reacţii complexe (reversibile, consecutive, paralele, serii de reacţii). Această notă se referă la cazul reacţiei ireversibile de tipul:

$$A + \nu_B B = \text{produse}$$

cu o ecuaţie cinetică de forma: $r = k \cdot C_A \cdot C_B$.

Macrocinetica procesului

Aceste procese includ patru trepte în serie, cu vitezele individuale v_1 .... v_4.

I. Transportul lui *A* din volumul fazei gazoase la interfaţă (v_1);

II. Dizolvarea la interfaţa gaz-lichid (v_2);

III. Transferul lui *A* de la interfaţă în volumul lichidului concomitent cu reacţia în filmul de lichid (v_3);

IV. Reacţia chimică în volumul fazei lichide (v_4).

În tabelul 1 sunt redate ecuaţiile cinetice ale celor patru trepte individuale, precum şi "vitezele virtuale maxime" corespunzătoare, în condiţiile la limită precizate în ultima coloană.

Deoarece cele patru etape opun rezistenţe în serie, viteza procesului global de absorbţie chimică are expresia:

$$v = \frac{1}{\sum_1^4 \frac{1}{v_i}} = \frac{p_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_d} + \frac{1}{Ek_L H} + \frac{a_v}{kH \cdot C_B}} \qquad (1)$$

În expresia lui v_3, k_L este multiplicat cu *E*, reacţia putând numai să accelereze transferul lui *A* de la interfaţă în volumul lichidului. Determinarea *factorului de accelerare* $E(E \geq 1)$ face obiectul acestui studiu.

Prof.dr.ing. ILIE SIMINICEANU, ing. CORNELIU PETRILA, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iaşi
Ing. CAMELIA GHERMAN, Liceul de Chimie Industrială, Orăştie

Tabelul 1

ECUAȚIILE CINETICE ALE PROCESELOR COMPONENTE

Viteza procesului individual	"Viteza virtuală maximă"	Condiții limită
$v_1 = k_g (p_A - p_A^S)$	$v_1 = k_g \cdot p_A$	$p_A^S = 0$
$v_2 = k_d (p_A^S - C_A^S / H)$	$v_2 = k_d \cdot p_A$	$p_A^S = p_A$, $c_A^S = 0$
$v_3 = \mathrm{E}.k_L (C_A^S - C_A)$	$v_3 = \mathrm{E}.k_L . H p_A$	$p_A^S = p_A$, $c_A^S = H \cdot p_A$
$v_4 = \frac{V}{A} \cdot k \cdot C_A \cdot C_B$	$v_4 = \frac{V}{A} k \cdot C_B \cdot H \cdot p_A$	$p_A^S = p_A$, $c_A^S = H \cdot p_A$, $C_A = H \cdot p_A$

Determinarea factorului de accelerare

Prin integrarea ecuației diferențiale de bilanț în filmul de lichid se obține relația implicită a lui E, valabilă pentru absorbția însoțită de o reacție ireversibilă de ordinul II [1]:

$$E = \frac{Ha\sqrt{1 - \frac{E-1}{b}}}{th\left(Ha\sqrt{1 - \frac{E-1}{b}}\right)} \qquad (2)$$

unde: $b = \frac{D_B \cdot C_B}{\nu_B \cdot D_A \cdot C_A^s}$, $Ha = \frac{\sqrt{k \cdot C_B \cdot D_A}}{k_L}$ (criteriul Hatta)

În același timp, s-au stabilit relații empirice $E = f(Ha, b)$ care, având forme explicite, sunt mai ușor de rezolvat. Wellek [2] ajunge la concluzia că cea mai precisă dintre ecuațiile empirice este cea stabilită de către Kishinevski [3]:

$$E = 1 + \frac{Ha}{A}[1 - exp(-0,65\ Ha\ A)] \qquad (3)$$

unde: $A = \frac{Ha}{b} + exp\left(\frac{0,68}{Ha} - \frac{0,45\ H_a}{b}\right)$

Într-o lucrare anterioară s-a stabilit o nouă relație pentru determinarea lui E, de forma [4]:

$$E = 1 + \frac{1}{\frac{1}{\frac{Ha}{th\ Ha} - 1} + \frac{1}{\frac{D_B \cdot C_B}{D_A \cdot H \cdot p_a}}} \qquad (4)$$

Ecuația (4) are mai multe avantaje. Este stabilită pe baze raționale și, ca urmare, este mai generală decât cele empirice. Astfel, înlocuind în (4) condiția C_B=0, se obține relația simplă stabilită pentru cazul reacțiilor de ordinul I [4]:

$$E = \frac{Ha}{th\ Ha} \qquad (4')$$

Adecvanța ecuației (4) este testată la calculator, comparând valorile lui E cu cele rezultate din relațiile (2) și (3). Experimentele numerice efectuate cu acest prilej au relevat un alt avantaj al ecuației (4), simplă și explicită, față de relația implicită (2), care prezintă dificultăți de convergență. Rezultatele sunt redate în tabelul 2. Pentru fiecare Ha, valorile corespund, în ordine, ecuațiilor (2), (3) și (4).

Tabelul 2

$E = f(Ha, b)$

Ha \ b	1	5	10	20	50	100	200	500	700	1000
0,1	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003	1,003 1,000 1,003
0,2	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013	1,013 1,003 1,013
0,5	1,076 1,061 1,076	1,081 1,061 1,081	1,081 1,061 1,081	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082	1,082 1,061 1,082
1,0	1,241 1,276 1,238	1,296 1,300 1,294	1,304 1,302 1,303	1,308 1,303 1,308	1,311 1,303 1,311	1,312 1,303 1,312	1,313 1,303 1,312	1,313 1,303 1,313	1,313 1,303 1,313	1,313 1,303 1,313
2,0	1,544 1,681 1,518	1,909 2,022 1,884	1,986 2,071 1,970	2,029 2,095 2,021	2,056 2,109 2,052	2,065 2,114 2,063	2,070 2,116 2,069	2,073 2,117 2,072	2,073 2,118 2,073	2,074 2,118 2,073
3,0	1,722 1,876 1,666	2,532 2,757 2,436	2,749 2,934 2,667	2,875 3,027 2,830	2,957 3,084 2,937	2,986 3,103 2,975	2,999 3,113 2,995	3,009 3,118 3,007	3,011 3,120 3,009	3,012 3,120 3,011
5,0	1,875 1,976 1,800	3,524 3,849 3,222	4,143 4,459 3,857	4,537 4,825 4,334	4,807 5,063 4,704	4,902 5,146 4,847	4,951 5,187 4,922	4,981 5,212 4,969	4,986 5,217 4,977	4,998 5,221 4,984
10	1,965 1,998 1,900	4,832 5,103 4,214	6,619 6,942 5,737	8,048 8,377 7,207	9,149 9,480 8,627	9,562 9,893 9,256	9,778 10,11 9,612	9,910 10,24 9,840	9,936 10,27 9,886	9,955 10,28 9,919
20	1,991 1,999 1,950	5,607 5,795 4,958	8,983 9,262 7,552	12,80 13,05 10,74	16,59 16,82 14,76	18,20 18,46 16,96	19,07 19,36 18,35	19,63 19,94 19,30	19,73 20,04 19,50	19,81 20,13 19,65
50	1,999 2,000 1,980	5,930 5,994 5,537	10,55 10,79 9,305	18,32 18,67 15,20	31,35 31,57 25,75	39,28 39,18 33,88	44,26 44,26 40,35	47,61 47,77 45,62	48,28 48,48 46,79	48,79 49,02 47,71
100	2,000 2,000 1,990	5,982 5,999 5,760	10,88 10,98 10,08	20,18 20,58 17,64	42,13 42,50 34,22	62,24 61,90 50,74	78,32 77,68 67,22	90,59 90,27 83,63	93,18 92,99 87,73	95,17 95,15 91,08
200	2,000 2,000 1,995	5,996 6,000 5,877	10,97 10,99 10,52	20,78 20,97 19,17	48,11 49,01 40,96	83,55 84,05 67,55	124,0 122,9 100,7	164,1 162,5 143,3	173,6 172,2 155,9	181,1 180,0 166,9
500	2,000 2,000 1,999	5,999 6,000 5,955	10,97 11,00 10,80	20,96 20,99 20,22	50,49 50,94 46,44	97,22 98,93 84,30	176,2 177,9 143,7	309,5 306,1 250,7	352,7 348,1 292,3	390,6 385,7 333,9
700	2,000 2,000 1,999	6,000 6,000 5,964	11,00 11,00 10,86	20,98 21,00 20,44	50,74 50,99 47,66	99,00 100,4 88,48	186,7 189,8 156,5	365,0 363,1 292,5	433,0 428,3 350,7	496,9 490,3 412,4
1000	2,000 2,000 1,999	6,000 6,000 5,975	11,00 11,00 10,98	20,99 21,00 20,92	50,87 50,99 50,50	100,0 100,9 99,04	193,5 196,9 193,3	414,9 416,5 405,5	515,2 512,6 415,0	618,4 611,5 534,3

Rezultate și discuții

Rezultatele din tabelul 2 sunt parțial redate în figura 1, în coordonate logaritmice, sub forma curbelor $E = f(Ha)$ la $b = 1$, $b = 10$, $b = 100$ și $b = 1000$. Valorile lui E obținute cu ecuația (4) sunt mai mici pe anumite intervale, dar concordanța este satisfăcătoare.

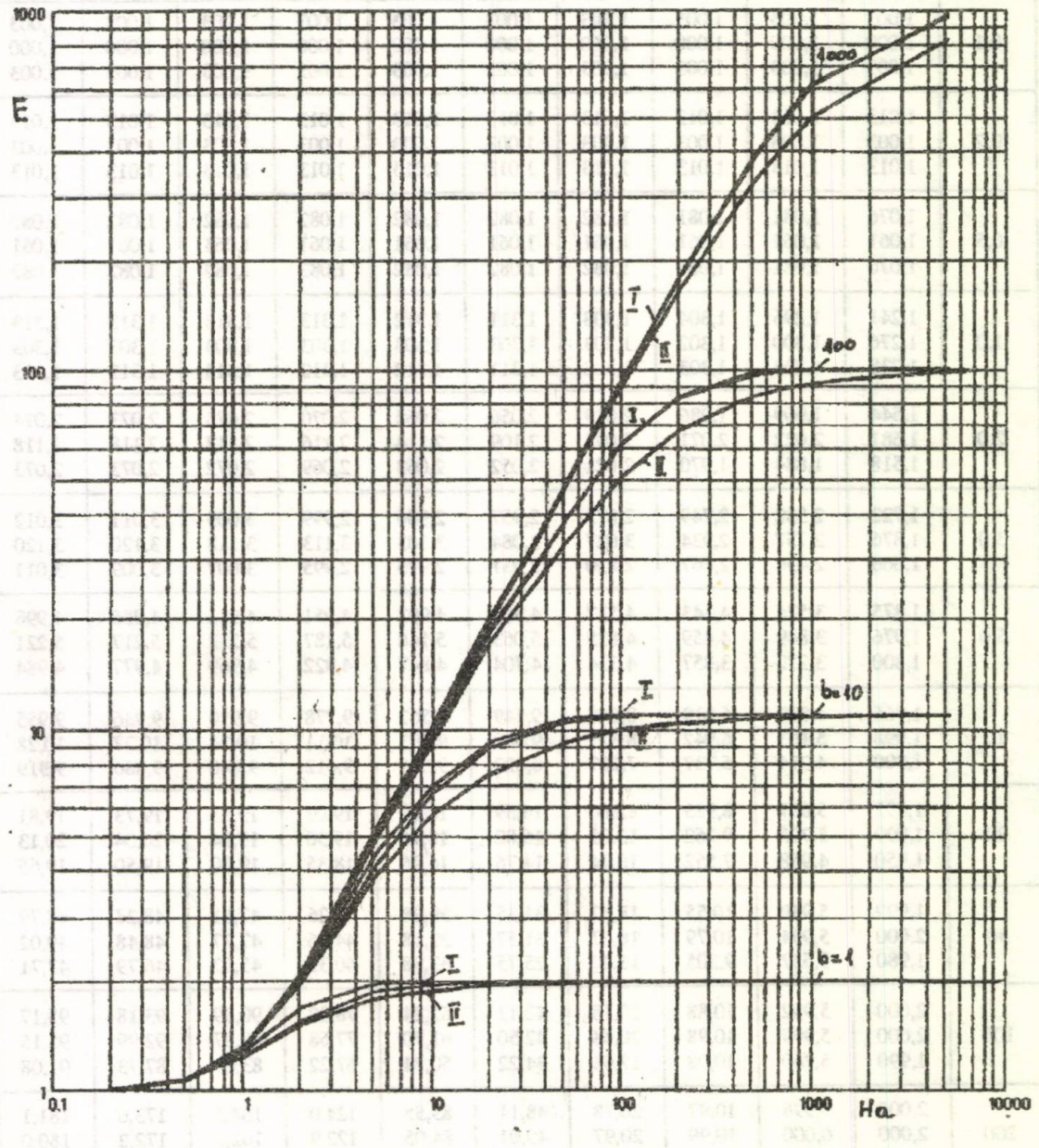


Fig. 1. Curbe $E = f(Ha)$ la $b = 1$, $b = 10$, $b = 100$, $b = 1000$
determinate cu relațiile 2-3 (I) și 4 (II)

Pe baza valorilor numerice obținute se pot stabili cu precizie atât regimul cinetic al unui proces real, cât și ecuația cinetică corespunzătoare, în funcție de valorile criteriilor *Ha* și *b*. Deoarece, în general, dizolvarea este foarte rapidă, sunt posibile trei regimuri cinetice principale (a,b,c).

a. Când $k_g \ll E \,.\, k_L \,.\, H$, $\frac{V}{A} \cdot k \cdot C_B \cdot H \quad , k_d$, transferul lui A prin faza gazoasă este treapta determinantă de viteză sau model macrocinetic simplu. Cu condițiile de mai sus, ecuația cinetică (1) devine:

$$v = v_1 = k_g \cdot p_A \tag{5}$$

b. Dacă $\frac{V}{A} \cdot k \cdot C_B \cdot H \ll k_g, k_d, E \cdot k_L \cdot H$ reacția devine cea mai lentă, iar ecuația cinetică devine:

$$v = v_A = \frac{V}{A} \cdot k \cdot H \cdot p_A \tag{6}$$

c. Dacă $E \cdot k_L \cdot H \ll k_g, k_d, \frac{V}{A} \cdot k\ C_B \cdot H$ este un model macrocinetic combinat. Viteza este controlată atât de difuzie, cât și de reacția ce are loc, concomitent, în filmul de lichid. Pe baza determinărilor numerice din tabelul 2, cazul (c) poate fi subdivizat în trei ramuri cinetice.

c.1. Pentru $Ha < 0{,}5$ se observă că factorul de accelerare variază doar între 1,0 și 1,08. Practic, E=1 și ecuația cinetică este aceea a transferului fizic prin faza lichidă:

$$v = k_L \cdot H \cdot p_A \tag{7}$$

c.2. Pentru $Ha > 3$ și $b >> Ha$ avem $E = Ha$, iar ecuația cinetică devine:

$$v = Ha \cdot k_L \cdot H \cdot p_A = H \cdot p_A \sqrt{k \cdot C_B \cdot D_A} \tag{7'}$$

Este regimul "reacție foarte rapidă", când viteza globală a absorbției crește porporțional cu Hatta. Folosind soluții activate, crește k și deci Ha.

c.3. Pentru $Ha > 3$ și $b << Ha$–1, ecuația cinetică devine:

$$r = k_L \cdot H \cdot p_A \left(1 + \frac{D_B \cdot C_B}{D_A \cdot H \cdot p_A}\right) = k_L (H \cdot p_A + D_B \cdot C_B / D_A) \tag{7''}$$

unde: $E = 1+b$.

Acesta este regimul "reacție instantanee", reacție care are loc, practic, la interfață.

Notații și indici

D_A, D_B - coeficienți de difuzie, m^2/s;

k, k_g, k_L, k_d - coeficienți cinetici ai reacției, transferului prin gaz, transferului prin lichid și, respectiv, dizolvării;

H - constanta lui Henry;

$a_v = A/V$ - aria suprafeței specifice, m^2/m^3;

s - indice pentru interfață.

Bibliografie

1. SIMINICEANU, I., Studia Univ. "Babeș-Bolyai", Chemia, nr. 1-2, 1991, p. 36, 256
2. WELLEK, R.M., BRUNSON, R.J. și LAW, F.H., The Can Journal of Chem.Eng., 1978, p. 56
3. KISHINEVSKI, M.K., Theor.Fund.Chem.Eng., nr. 4, 1971, p. 641
4. SIMINICEANU, I., Chem.Eng.Process, 30, 1993, p. 115

Intrat în redacție : 20. IV. 1994

VERONICA POPESCU
LUANA MĂRĂCINE
NICOLAE SPĂTARU
PAVEL COBIANU

Caracterizarea unor structuri electrolit-izolator-semiconductor în vederea utilizării lor în dispozitive ISFET

C.Z.: 541.13

The paper presents investigations, on electrolyte-insulator-semiconductor (E-I-S) structures, through capacity measurements at various pH values for the electrolyte. A dependence of C (V) curves on pH is found, with a sensitivity of 50-70 mV/pH, which recommends these structures for use in ISFET pH sensors.

Dispozitivele ISFET au fost semnalate în literatură de P. Bergveld [1, 2] ca senzori pentru măsurarea fluxului de sodiu şi potasiu în celulele nervoase şi musculare. S-a constatat că prin îndepărtarea porţii metalice a unui dispozitiv MOSFET (tranzistor cu efect de câmp, metal-oxid-semiconductor), acesta, în contact direct cu mediul studiat, este sensibil la ionii de Na şi de K, obţinându-se astfel un dispozitiv ion sensibil de tip ISFET.

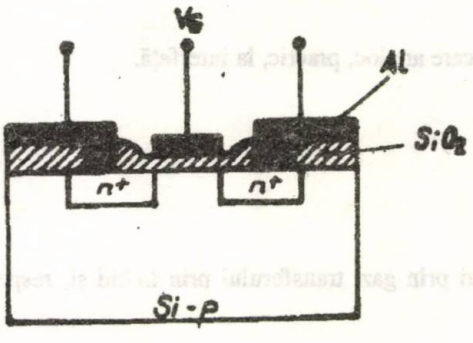


Fig. 1. Structura dispozitivului MOSFET: V_G-tensiunea de poartă

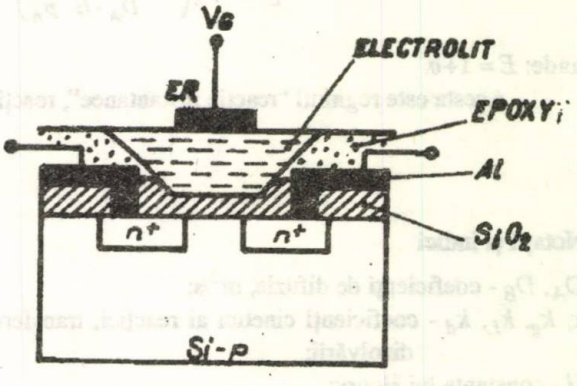


Fig. 2. Structura dispozitivului ISFET: V_G-tensiunea de poartă; *ER*-electrod de referinţă

De asemenea, s-a observat o sensibilitate a dispozitivului la *p*H-ul mediului conform expresiei,

$$\psi_0 = 2,3\frac{kT}{q}\left(\frac{\beta}{\beta+1}\right)(pH_{pzc} - pH) \qquad (1)$$

unde:

ψ_0 - este potenţialul de suprafaţă;

β - un parametru ce reflectă sensibilitatea chimică a izolatorului la interfaţă, depinzând de densitatea grupărilor de hidroxil şi de reactivitatea suprafeţei;

pH_{pzc} - *p*H de sarcină nulă;

q - sarcina electronului;

T - temperatura absolută;

k - constanta lui Boltzman.

Fiz. VERONICA POPESCU, fiz. LUANA MARACINE şi dr.chim. NICOLAE SPATARU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti
Dr. ing. PAVEL COBIANU, Centrul de Microtehnologie, Bucureşti

În relaţia (1) se observă o deviere de la comportamentul nernstian valabil în cazul electrozilor cu membrană de sticlă, pentru care potenţialul de suprafaţă este de tipul:

$$\Psi_0 = c + \frac{2,3\ kT}{q}\ pH \qquad (2)$$

Avantajul dispozitivelor ISFET, în comparaţie cu electrozii cu membrană de sticlă, este dimensiunea extrem de redusă şi răspunsul foarte rapid, care permite utilizarea lor în măsurători dinamice. În intervale de timp de ordinul milisecundelor se pot detecta variaţii de concentraţii în ioni de 0,1 mM/l [3].

Calităţile dispozitivului depind esenţial de cele două interfeţe, Si/izolator şi izolator/electrolit, elementul principal al dispozitivului fiind structura Si/izolator/electrolit. Izolatorii utilizaţi în general sunt SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3, Ta_2O_3. Proprietăţile superioare ale nitrurii de siliciu ca dielectric traductor de *p*H au fost prezentate de Matsuo şi Wise [4]. Dat fiind calităţile interfeţei Si/SiO_2, este avantajos ca nitrura de siliciu să fie depusă pe o suprafaţă de siliciu oxidată în prealabil. Acest procedeu a fost utilizat şi de Centrul de Microtehnologie pentru realizarea structurilor ISFET studiate.

Scopul lucrării de faţă este prezentarea unor măsurători efectuate pe structurile ISFET în vederea stabilirii sensibilităţii lor la variaţiile de pH ale electrolitului considerat.

Partea experimentală

Pentru a studia efectul soluţiei de electrolit asupra unor structuri de tipul SiO_2-Si şi Si_3N_4-SiO_2-Si, care formează sistemele E-I-S, s-au făcut măsurători de capacitate diferenţială pe structurile considerate. Metoda de măsură utilizată este o variantă a metodei efectului de câmp, cunoscută în studiul parametrilor superficiali ai materialelor semiconductoare.

Configuraţia sistemului este de tipul:

METAL-Si-SiO_2-Si_3N_4-ELECTROLIT-ELECTROD DE REFERINŢĂ

Dependenţa capacităţii de potenţial se calculează din relaţiile stabilite pentru structurile MOS [5, 6], ţinând seama de potenţialul stabilit la interfaţă în prezenţa ionilor din electrolitul studiat (1) Deplasarea curbelor de capacitate la schimbarea pH electrolitului exprimă sensibilitatea la *p*H a structurii E-I-S.

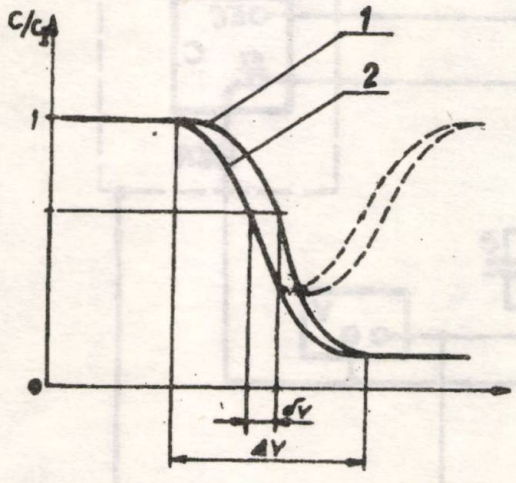


Fig. 3. Curba C (V) pentru o structură ISFET: *1*-pH_1; *2*-pH_2

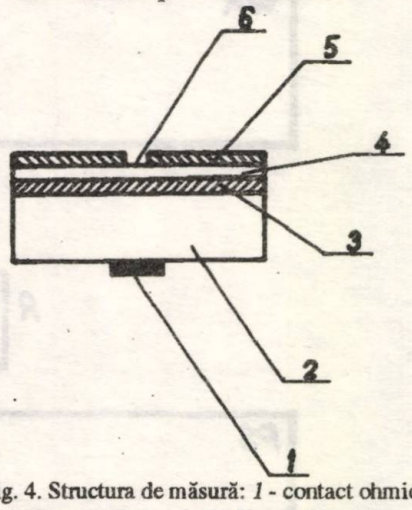


Fig. 4. Structura de măsură: *1* - contact ohmic; *2* - Si p; *3* - SiO_2; *4* - Si_3N_4; *5* - fotorezist; *6* - suprafaţa de măsură

Structura de măsură, prezentată în figura 4, conţine un substrat de Si p cu orientare <100> şi cu rezistivitate 15-18 Ωcm (2), prevăzut cu un contact ohmic (1). Straturile de SiO_2 (3) şi Si_3N_4 (4) au fost realizate în diverse condiţii tehnologice. Suprafaţa de măsură (6) a fost delimitată cu un strat de fotorezist (5).

Pe o serie de structuri considerate probe martori s-au aplicat contacte metalice pe stratul Si_3N_4, obţinându-se astfel structuri MIS. La caracterizarea electrochimică a structurilor EIS s-a utilizat drept electrolit o soluţie de NaCl 0,01 M la diferite *p*H.

Celula de măsură, prezentată în figura 5, este confecţionată din sticlă, având drept element principal electrodul de lucru (1), care este structura de măsurat. Celula mai conţine contraelectrodul de platină platinată (2) cu ajutorul căruia se aplică semnalul de măsură pe electrodul de lucru, electrodul de referinţă care pătrunde în celulă printr-o capilară Haber-Luggin (3), având rolul unei sonde de potenţial la interfaţa izolator-electrolit, care permite măsurarea potenţialului V.

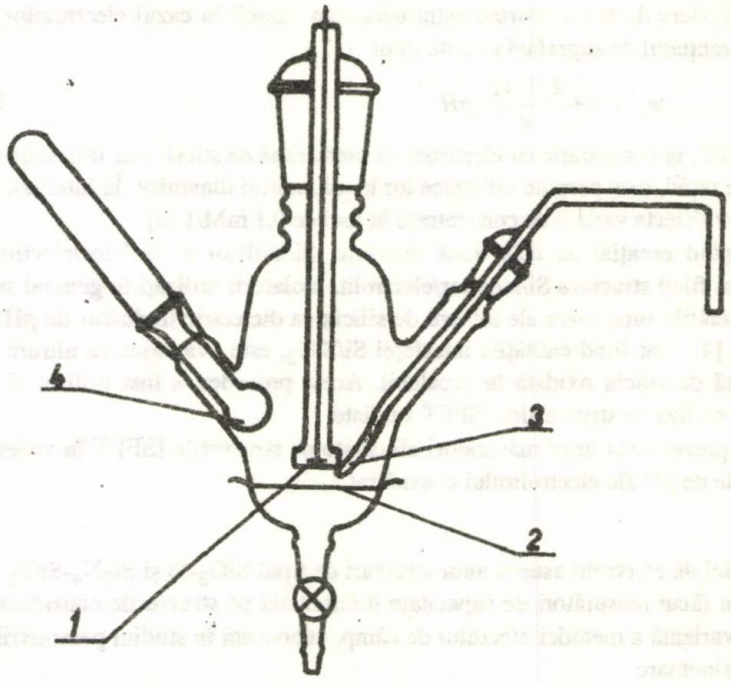


Fig. 5. Celula de lucru: *1* - electrod de lucru; *2* - contraelectrod; *3* - capilara Haber-Luggin; *4* - electrod de sticlă

Instalaţia de măsură (fig. 6) este compusă dintr-un potenţiostat (PS) care impune electrodului de lucru un anumit potenţial faţă de electrodul de referinţă, măsurat la voltmetrul (V). S-a lucrat cu un potenţiostat Tacussel tip PRT 20-2X şi un voltmetru Tacussel PRT 20-2X cu impedanţă de intrare mare. Intervalul de potenţial permis de potenţiostat este de –5V, +5V. Capacitatea s-a măsurat cu o punte de impedanţă digitală cu autoechilibrare Wayne-Kerr 641 (WK). Răspunsul punţii este exprimat printr-o capacitate C_M în paralel cu o conductanţă G_M. Frecvenţa semnalului de măsură este de 1592 Hz. Rezistenţa R şi capacitatea C servesc la separarea circuitului continuu (PS) de circuitul de curent alternativ (WK).

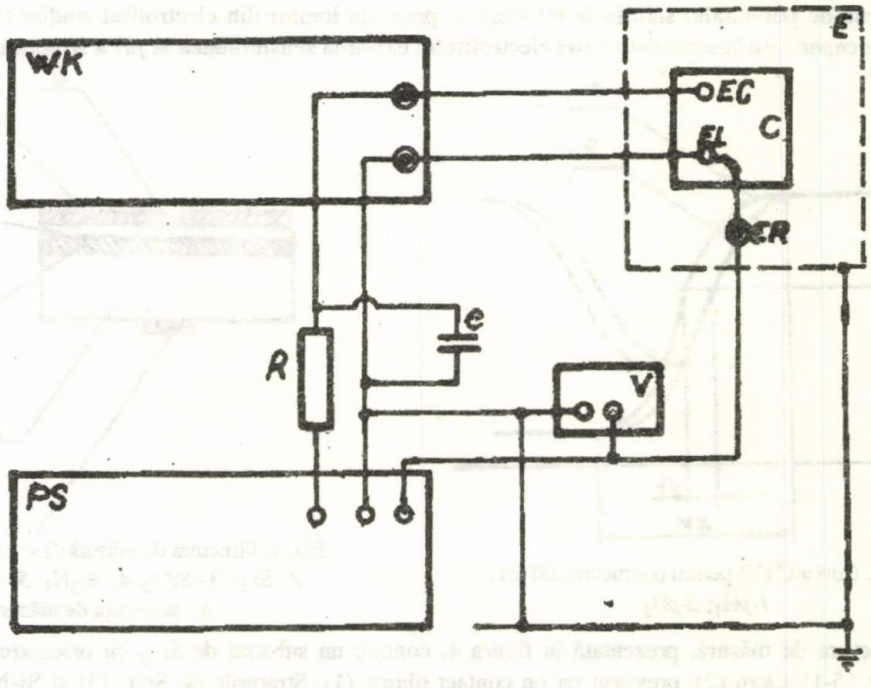


Fig. 6. Instalaţia de măsură: *C*-celula; *EL*-electrod de lucru; *EC*-contraelectrod; *ER*-electrod de referinţă; *E*-ecran; *PS*-potenţiostat; *V*-voltmetru; *WK*-punte; *R* şi *C* - elemente de separare

Rezultate şi discuţii

Loturile de structuri Si-SiO_2-Si_3N_4 realizate în diverse condiţii tehnologice au fost caracterizate prin curbe C(V) pe sisteme MIS. În figura 7 sunt reprezentate curbele C (V) tipice pentru loturile HEO2, HEO5 şi HNO9, care au avut comportarea electrochimică optimă.

Domeniul de variaţie a capacităţii este prezentat în tabelul 1.

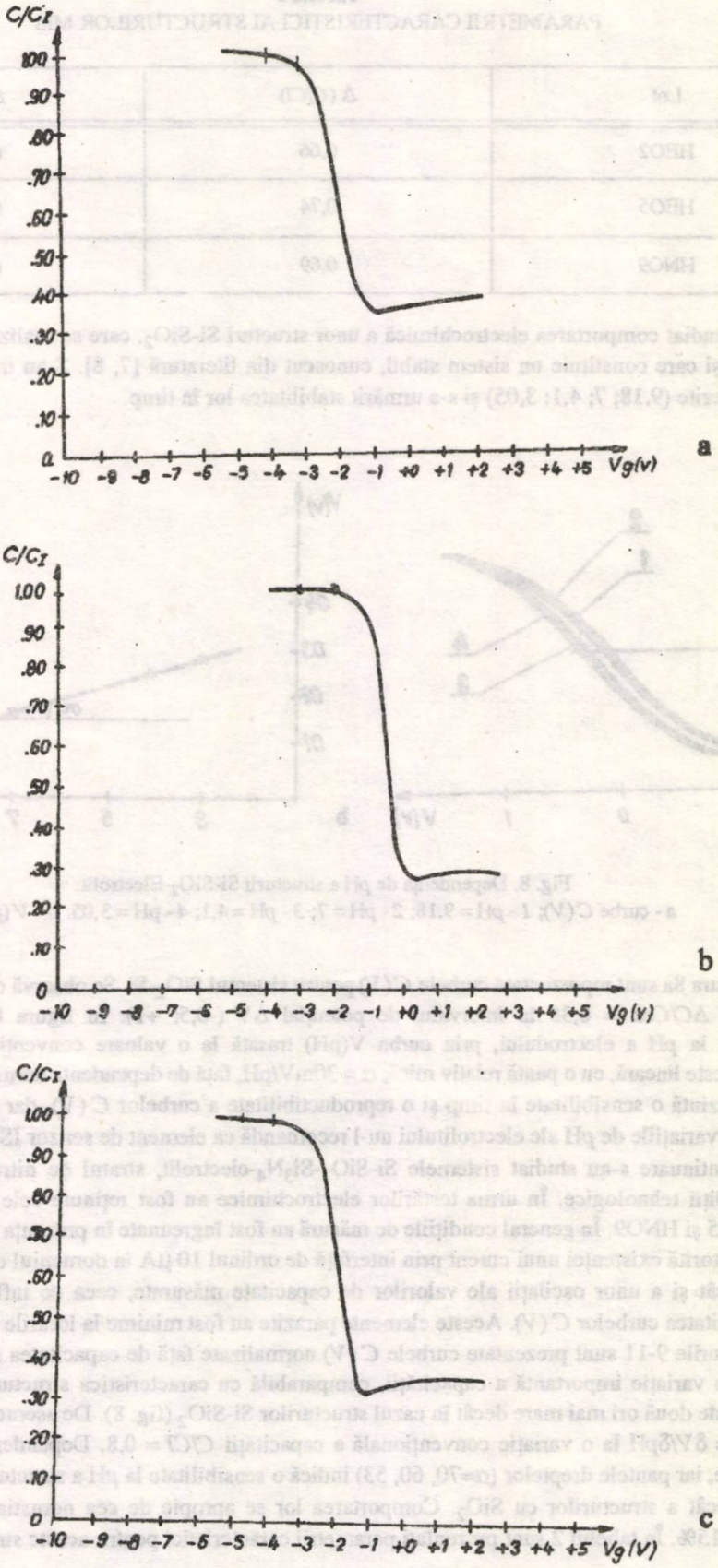


Fig. 7. Curbe *C (V)* pentru structuri MIS: *a* - HEO2; *b* - HEO5; *c* - HNO9

Tabelul 1

PARAMETRII CARACTERISTICI AI STRUCTURILOR MIS

Lot	$\Delta (C/CI)$	$\Delta V (V)$
HEO2	0,66	(–3 –1)
HEO5	0,74	(–1 +1)
HNO9	0,69	(–4 –1)

S-a studiat comportarea electrochimică a unor structuri Si-SiO_2, care se realizează cu o tehnologie mai simplă şi care constituie un sistem stabil, cunoscut din literatură [7, 8]. S-au trasat curbele $C(V)$ la patru *p*H diferite (9,18; 7; 4,1; 3,05) şi s-a urmărit stabilitatea lor în timp.

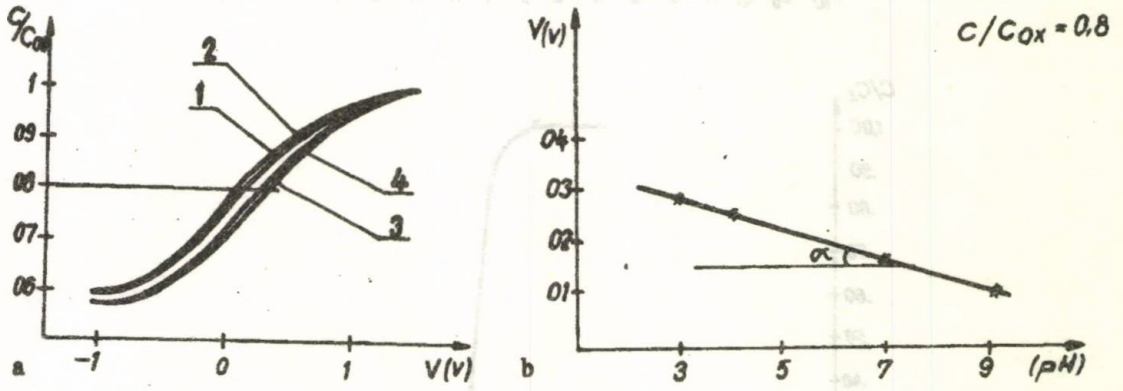


Fig. 8. Dependenţa de *p*H a structurii Si-SiO_2-Electrolit:
a - curbe $C(V)$; *1* - *p*H = 9,18; *2* - *p*H = 7; *3* - *p*H = 4,1; *4* - pH = 3,05. *b* - V(*p*H)

În figura 8a sunt reprezentate curbele $C(V)$ pentru sistemul SiO_2-Si. Se observă o variaţie relativ mică a capacităţii $\Delta C/C$ox = 0,35 în intervalul de potenţial ΔV (-0,5; +1). În figura 8b este reprezentată sensibilitatea la *p*H a electrodului, prin curba V(pH) trasată la o valoare convenţională C/Cox = 0,8. Dependenţa este lineară, cu o pantă relativ mică, α = 30mV/pH, faţă de dependenţa nernstiană α = 59mV/pH. Sistemul prezintă o sensibilitate în timp şi o reproductibilitate a curbelor $C(V)$, dar sensibilitatea relativ mică faţă de variaţiile de *p*H ale electrolitului nu-l recomandă ca element de senzor ISFET.

În continuare s-au studiat sistemele Si-SiO_2-Si_3N_4-electrolit, stratul de nitrură fiind realizat în diverse condiţii tehnologice. În urma testărilor electrochimice au fost reţinute cele trei loturi amintite, HEO2, HEO5 şi HNO9. În general condiţiile de măsură au fost îngreunate în prezenţa straturilor de nitrură de siliciu, datorită existenţei unui curent prin interfaţă de ordinul 10 μA în domeniul de variaţie maximă a capacităţii, cât şi a unor oscilaţii ale valorilor de capacitate măsurate, ceea ce influenţează negativ şi reproductibilitatea curbelor $C(V)$. Aceste elemente parazite au fost minime la loturile luate în considerare.

În figurile 9-11 sunt prezentate curbele $C(V)$ normalizate faţă de capacitatea stratului izolator CI. Se observă o variaţie importantă a capacităţii, comparabilă cu caracteristica structurilor MIS (fig. 7) şi aproximativ de două ori mai mare decât în cazul structurilor Si-SiO_2 (fig. 8). De asemenea, sunt prezentate dependenţele $\delta V/\delta pH$ la o variaţie convenţională a capacităţii C/CI = 0,8. Dependenţele sunt lineare în toate cazurile, iar pantele dreptelor (α=70, 60, 53) indică o sensibilitate la *p*H a structurilor cu nitruri, mult mai mare decât a structurilor cu SiO_2. Comportarea lor se apropie de cea nernstiană cu o deviere de aproximativ 15%. În tabelul 2 sunt prezentaţi parametrii caracteristici pentru aceste structuri.

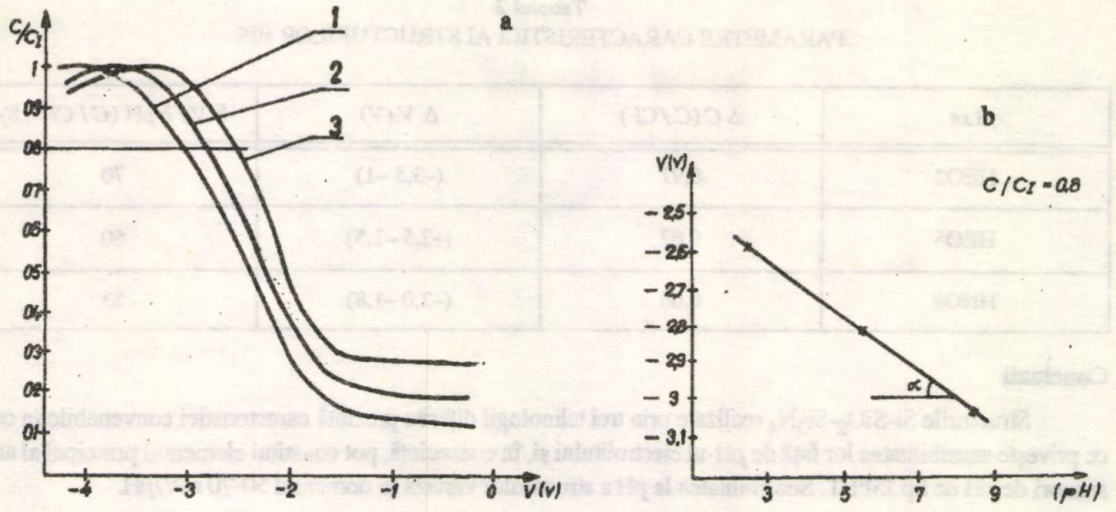


Fig. 9. Dependența de *p*H a interfeței HEO2-electrolit: *a* - curbe $C(V)$: *1* - *p*H = 8,5; *2* - *p*H = 5,5; *3* - *p*H = 2,5; *b* - V(pH)

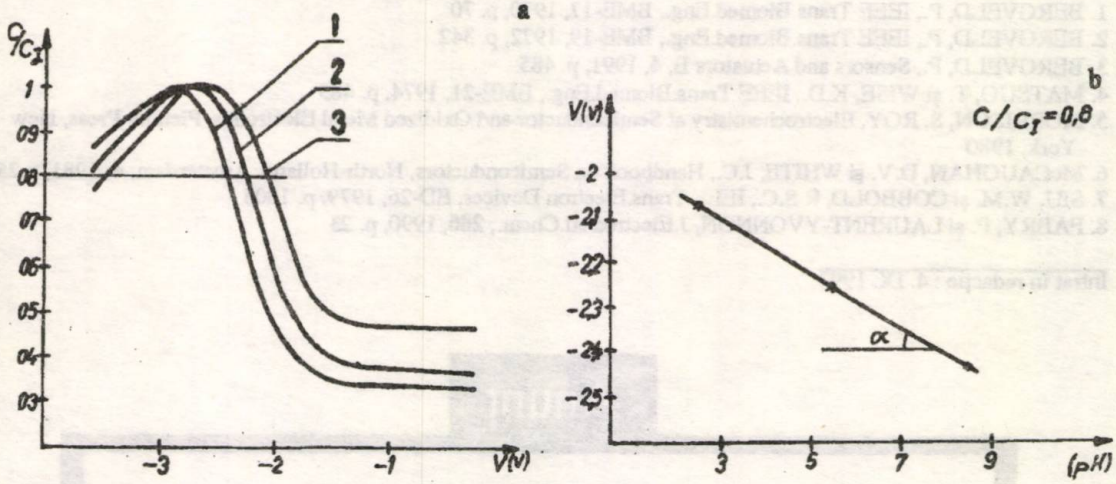


Fig. 10. Dependența de *p*H a interfeței HEO5-electrolit: *a* - curbe $C(V)$: *1* - *p*H = 8,5; *2* - *p*H = 5,5; *3* - *p*H = 2,5; *b* - V(pH)

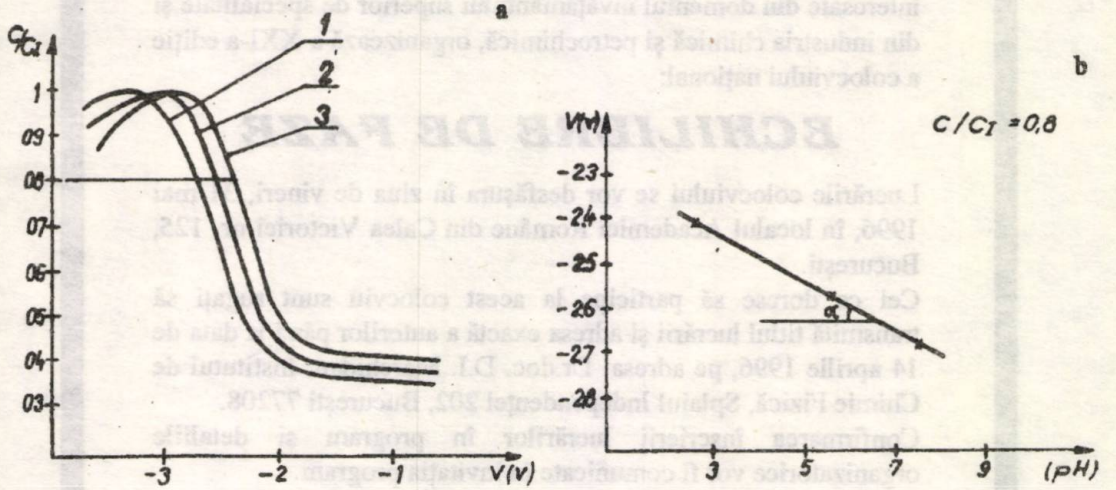


Fig. 11. Dependența de *p*H a interfeței HEO9-electrolit: *a* - curbe $C(V)$: *1* - *p*H = 8,5; *2* - *p*H = 5,5; *3* - *p*H = 2,5; *b* - V(pH)

Tabelul 2
PARAMETRII CARACTERISTICI AI STRUCTURILOR EIS

Lot	$\Delta C (C/CI)$	$\Delta V (V)$	$\delta V / \delta pH (C/CI=0,8)$
HEO2	0,97	(–3,5 –1)	70
HEO5	0,67	(–2,5 –1,5)	60
HNO9	0,66	(–3,0 –1,8)	53

Concluzii

Structurile Si-SiO_2-Si_3N_4 realizate prin trei tehnologii diferite prezintă caracteristici convenabile în ceea ce privește sensibilitatea lor față de *p*H-ul electrolitului și, în consecință, pot constitui elementul principal al unor senzori de *p*H de tip ISFET. Sensibilitatea la *p*H a structurilor variază în domeniul 50-70 mV/*p*H.

Bibliografie

1. BERGVELD, P., IEEE Trans.Biomed.Eng., BME-17, 1970, p. 70
2. BERGVELD, P., IEEE Trans.Biomed.Eng., BME-19, 1972, p. 342
3. BERGVELD, P., Sensors and Actuators B, **4**, 1991, p. 485
4. MATSUO, T. și WISE, K.D., IEEE Trans.Biomed.Eng., BME-21, 1974, p. 485
5. MORRISON, S. ROY, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, New York, 1980
6. McCAUGHAN, D.V. și WHITE, J.C., Handbook on Semiconductors, North-Holland, Amsterdam, **4**, 1981, p.251
7. SIU, W.M. și COBBOLD, R.S.C., IEEE Trans.Electron Devices, ED-26, 1979, p. 1805
8. FABRY, P. și LAURENT-YVONNON, J.Electroanal.Chem., **286**, 1990, p. 23

Intrat în redacție : 4. IX. 1992

Anunț

Institutul de Chimie Fizică "I.G.Murgulescu" din București aparținând Academiei Române, în colaborare cu unitățile interesate din domeniul învățământului superior de specialitate și din industria chimică și petrochimică, organizează a XXI-a ediție a colocviului național:

ECHILIBRE DE FAZE

Lucrările colocviului se vor desfășura în ziua de vineri, 31 mai 1996, în localul Academiei Române din Calea Victoriei nr. 125, București.

Cei ce doresc să participe la acest colocviu sunt rugați să transmită titlul lucrării și adresa exactă a autorilor până la data de 14 aprilie 1996, pe adresa: Dr.doc. D.I. Marchidan, Institutul de Chimie Fizică, Splaiul Independenței 202, București 77208.

Confirmarea înscrierii lucrărilor în program și detaliile organizatorice vor fi comunicate în invitația program.

ALEXANDRU
DOBROVICESCU

Influența condițiilor de funcționare asupra instalației de refrigerare de tip Claude

C.Z.: 621.56

The paper deals with the problem of the design and conduct of a Claude refrigeration system at the variation of some of the operating parameters. The performance of the system is related to the technical characteristics of the key pieces of the refrigeration equipment and is based on the laws of variation of the shares of the exergy losses in the mechanical work consumed. The studied working conditions have resulted from the optimization of the throttling stage after eliminating the technical incompatible variants from the point of view of the heat transfer in the recuperative stage.

În condițiile unei funcționări reale, performanțele instalației de refrigerare de tip Claude sunt afectate de eficiența pieselor componente ale echipamentului criogenic, de geometria suprafețelor de transfer de căldură, de pierderile de presiune și diferențele de temperatură la capetele schimbătoarelor recuperatoare.

Schema acestei instalații și reprezentarea ciclului de funcționare în diagrama *T–s* sunt prezentate în figura 1.

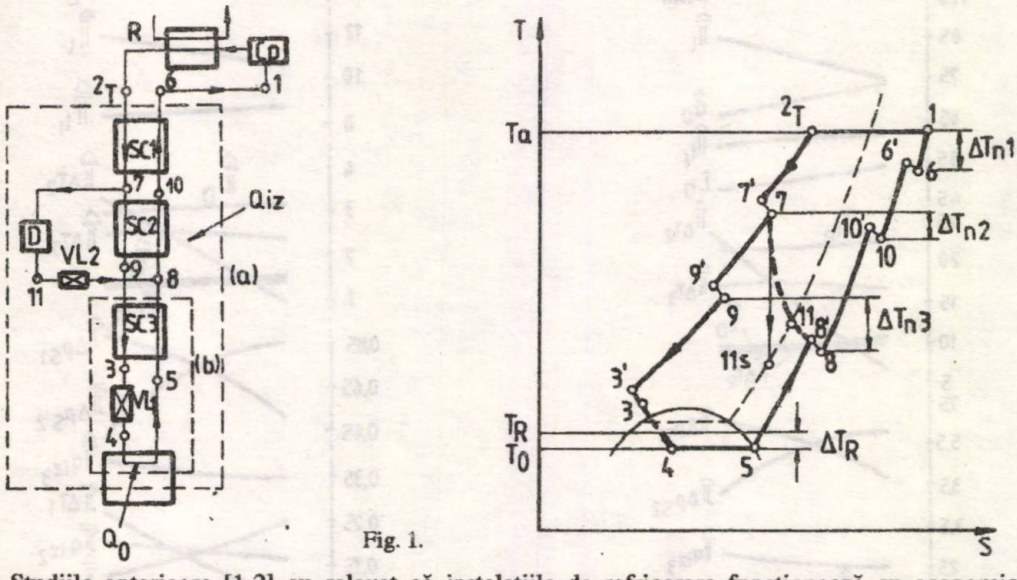


Fig. 1.

Studiile anterioare [1,2] au relevat că instalațiile de refrigerare funcționează cu economicitate maximă, în condițiile unei trepte de laminare optimizate, după eliminarea variantelor incompatibile tehnic, datorită anulării transferului de căldură în schimbătoarele recuperatoare ale treptei de regenerare.

S-a arătat [1,2] că economicitatea maximă a întregii instalații reprezentată prin randamentul exergetic maxim se obține pentru o presiune a gazului din curentul primar $p_9 = 18$ MPa (fig.1).

Prof.dr.ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Mecanică

La această presiune de comprimare, analiza comportării sistemului de refrigerare Claude la variația unora din parametrii funcționali a fost realizată în următoarele condiții de lucru constructive: agent de refrigerare N_2; căldura pătrunsă din mediul ambiant datorită izolării incomplete și preluată de curentul secundar la trecerea prin cele două schimbătoare de căldură ale treptei de recuperare $q_{iz1} = q_{iz2} = 2$ kJ/kg; randamentul izotermic $\eta_T = 0,6$; randamentul izentropic al detentorului $\eta_D = 0,8$; coeficientul care ține cont de recuperarea lucrului mecanic produs de detentor $\eta_m = 0,8$; suprafețele de schimb de căldură pe partea curentului primar și secundar ale treptei de recuperare - de același tip cu cele din treapta de laminare [1,3]; starea agentului de lucru din curentul primar la intrarea în schimbătorul recuperator al treptei de laminare $p_9 = 18$ MPa, $T_9 = 135$ K; temperatura camerei de refrigerare $T_R = 82$ K, $\Delta T_R = 3$ K.

Pe baza ecuației de bilanț exergetic [1,2] au fost evidențiate pierderile datorate ireversibilității interne și externe, ponderile acestora în consumul de lucru mecanic al instalației precum și variația economicității sistemului, reprezentată prin randamentul exergetic, la modificarea parametrilor operaționali.

Influența diferenței de temperatură ΔT_{n3} la capătul cald al schimbătorului recuperator al treptei de laminare

Variația lui ΔT_{n3}, analizată deja pentru treapta de laminare [1,2], influențează comportarea de ansamblu a instalației de refrigerare. Studiul acestei influențe (ΔT_{n3}=12...24 K) a fost realizat în condițiile T_a=300 K, $\Delta T_{n1} = 6$ K, $w_{s1} = 7,5$ kg/(m^{2}s), $w_{s2} = 5$ kg/(m^{2}s), $w_{s1} = 15$ kg/(m^{2}s), destinderea în detentor până la presiunea intermediară $p_i = p_{11} = 0,75$ MPa.

Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2, remarcându-se următoarele:

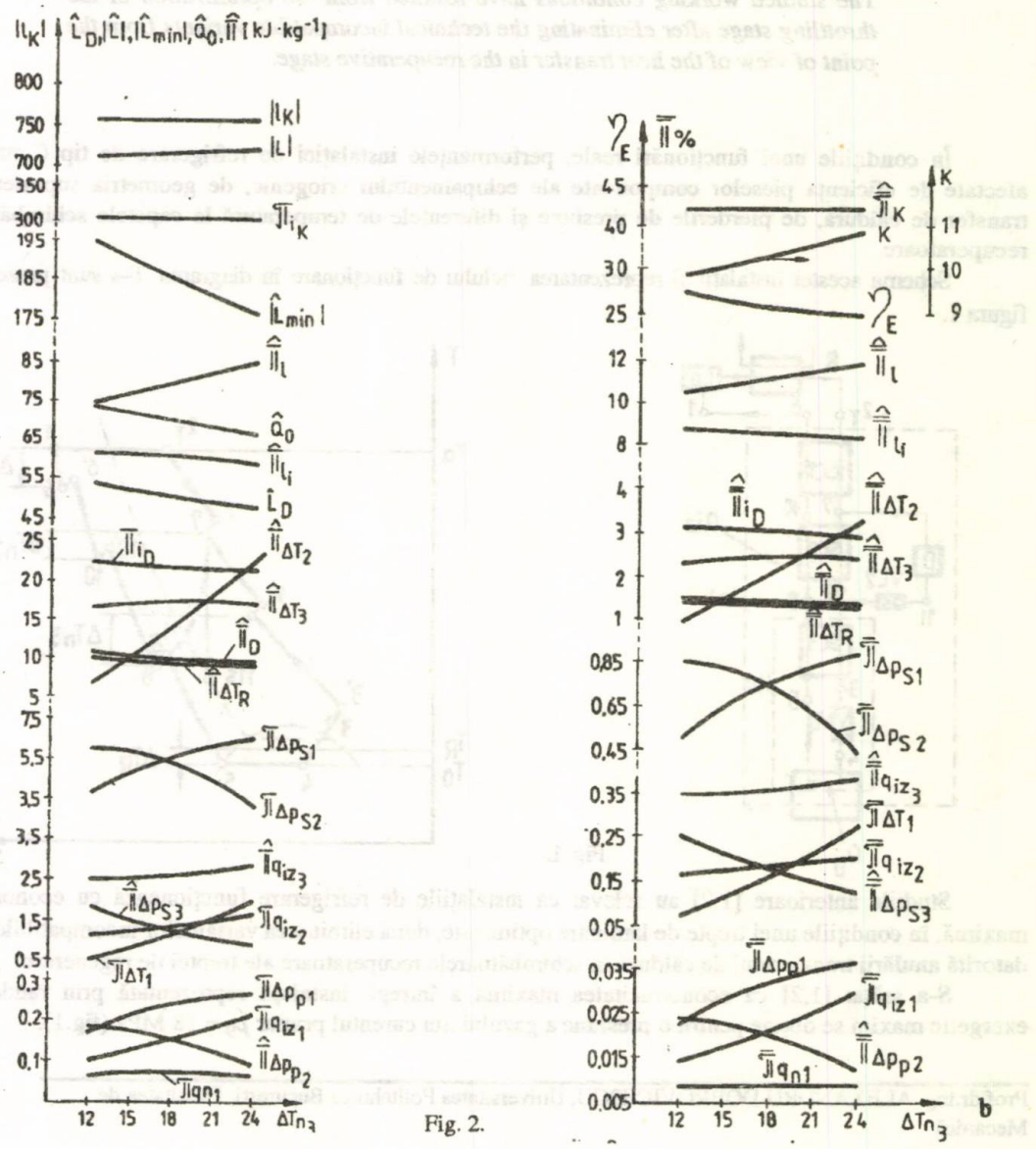
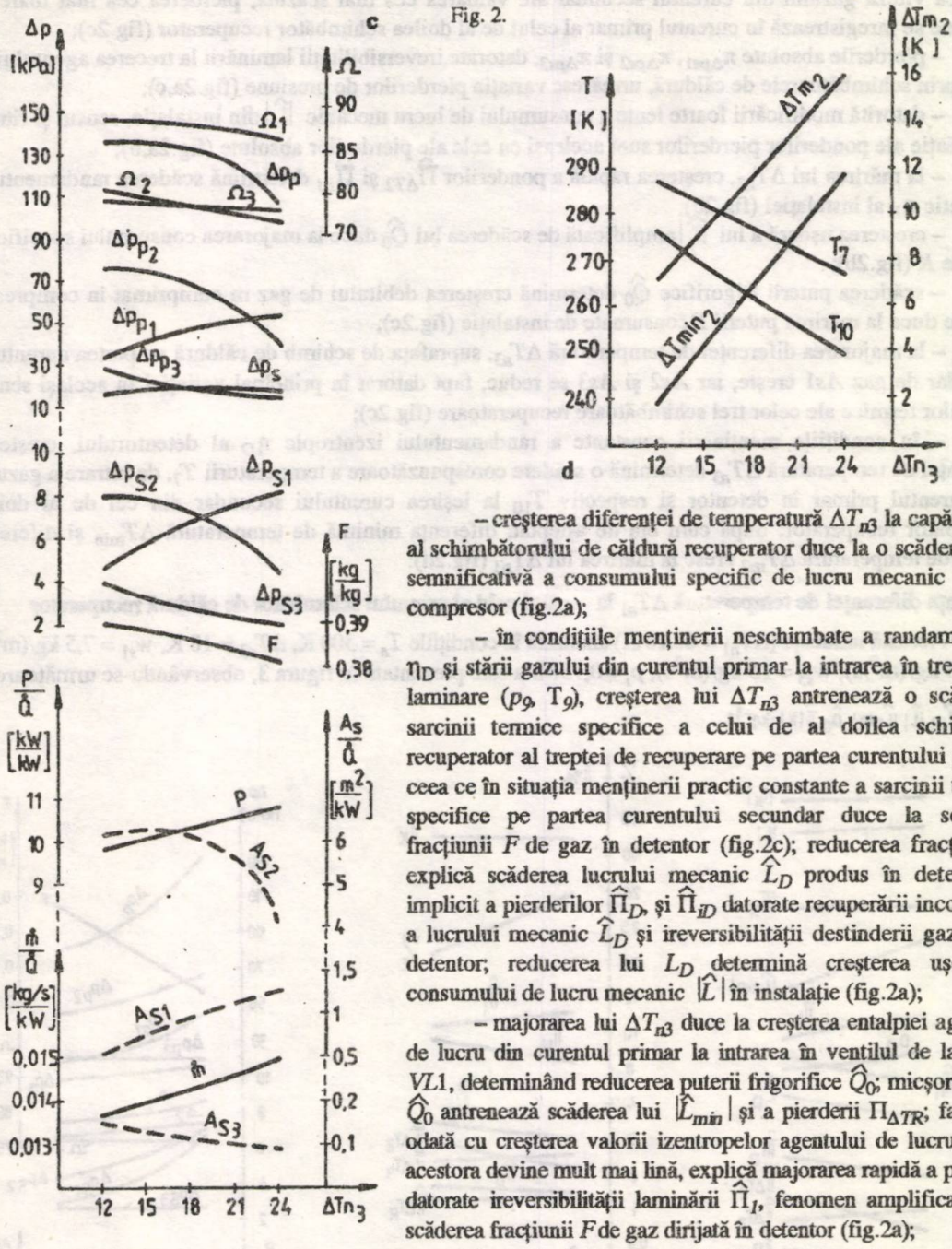


Fig. 2.

Fig. 2.



– creşterea diferenţei de temperatură ΔT_{n3} la capătul cald al schimbătorului de căldură recuperator duce la o scădere puţin semnificativă a consumului specific de lucru mecanic $|l_K|$ în compresor (fig.2a);

– în condiţiile menţinerii neschimbate a randamentului η_D şi stării gazului din curentul primar la intrarea în treapta de laminare (p_9, T_9), creşterea lui ΔT_{n3} antrenează o scădere a sarcinii termice specifice a celui de al doilea schimbător recuperator al treptei de recuperare pe partea curentului primar, ceea ce în situaţia menţinerii practic constante a sarcinii termice specifice pe partea curentului secundar duce la scăderea fracţiunii F de gaz în detentor (fig.2c); reducerea fracţiunii F explică scăderea lucrului mecanic $\hat{L}_D$ produs în detentor şi implicit a pierderilor $\hat{\Pi}_D$, şi $\hat{\Pi}_{iD}$ datorate recuperării incomplete a lucrului mecanic $\hat{L}_D$ şi ireversibilităţii destinderii gazului în detentor; reducerea lui L_D determină creşterea uşoară a consumului de lucru mecanic $|\hat{L}|$ în instalaţie (fig.2a);

– majorarea lui ΔT_{n3} duce la creşterea entalpiei agentului de lucru din curentul primar la intrarea în ventilul de laminare $VL1$, determinând reducerea puterii frigorifice $\hat{Q}_0$; micşorarea lui $\hat{Q}_0$ antrenează scăderea lui $|\hat{L}_{min}|$ şi a pierderii $\Pi_{\Delta TR}$; faptul că odată cu creşterea valorii izentropelor agentului de lucru, panta acestora devine mult mai lină, explică majorarea rapidă a pierderii datorate ireversibilităţii laminării $\hat{\Pi}_I$, fenomen amplificat şi de scăderea fracţiunii F de gaz dirijată în detentor (fig.2a);

– după cum era de aşteptat, creşterea diferenţei de temperatură ΔT_{n3} antrenează o majorare a pierderilor datorate ireversibilităţii transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în cele trei schimbătoare recuperatoare ale instalaţiei; datorită variaţiei deosebite cu temperatura a proprietăţilor termofizice ale agentului de lucru, creşterea lui ΔT_{n3} afectează cel mai mult pierderea $\hat{\Pi}_{\Delta T2}$ şi mai slab $\pi_{\Delta T1}$ şi $\hat{\Pi}_{\Delta T3}$ (fig.2a);

– la creşterea lui ΔT_{n3}, scăderea lui F determină reducerea pierderii $\hat{\Pi}_{I\,i}$ datorată laminării gazului la ieşirea din detentor, de la presiunea intermediară p_i la presiunea curentului secundar (fig.2b);

– pentru toate cele trei schimbătoare recuperatoare raporturile optime de viteze $\Omega = w_p / w_s$ [4], pentru care pierderile de exergie datorate transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură şi laminării gazului sunt minime, scad la creşterea lui ΔT_{n3}, având valoarea cea mai mare în cazul primului aparat de schimb de căldură (fig.2c);

– atât pentru curentul primar cât şi pentru cel secundar, pierderile de presiune în schimbătoarele recuperatoare $SC2$ şi $SC3$ scad, în timp ce pentru $SC1$ cresc, la majorarea lui ΔT_{n3} (fig.2c); pierderea de presiune totală Δp_p pe partea curentului primar scade la început lent şi apoi rapid, iar Δp_s creşte uşor; cu

toate că viteza gazului din curentul secundar are valoarea cea mai scăzută, pierderea cea mai mare de presiune se înregistrează în curentul primar al celui de al doilea schimbător recuperator (fig.2c);

– pierderile absolute $\pi_{\Delta ps1}$, $\pi_{\Delta ps2}$ și $\pi_{\Delta ps3}$, datorate ireversibilității laminării la trecerea agentului de lucru prin schimbătoarele de căldură, urmăresc variația pierderilor de presiune (fig.2a,c);

– datorită modificării foarte lente a consumului de lucru mecanic $|\hat{L}|$ din instalație, sensul și ritmul de variație ale ponderilor pierderilor sunt aceleași cu cele ale pierderilor absolute (fig.2a,b);

– la mărirea lui ΔT_{n3}, creșterea rapidă a ponderilor $\hat{\Pi}_{\Delta T2}$ și $\hat{\Pi}_{i\,1}$ determină scăderea randamentului exergetic η_E al instalației (fig.2b);

– creșterea ușoară a lui $|\hat{L}|$ amplificată de scăderea lui $\hat{Q}_0$ duce la majorarea consumului specific de energie K (fig.2b);

– scăderea puterii frigorifice $\hat{Q}_0$ determină creșterea debitului de gaz m comprimat în compresor, ceea ce duce la mărirea puterii P consumate de instalație (fig.2c);

– la majorarea diferenței de temperatură ΔT_{n3}, suprafața de schimb de căldură pe partea curentului secundar de gaz $As1$ crește, iar $As2$ și $As3$ se reduc, fapt datorat în principal variației în același sens a sarcinilor termice ale celor trei schimbătoare recuperatoare (fig.2c);

– în condițiile menținerii constante a randamentului izentropic η_D al detentorului, creșterea diferenței de temperatură ΔT_{n3} determină o scădere corespunzătoare a temperaturii T_7, de intrare a gazului din curentul primar în detentor și respectiv T_{10} la ieșirea curentului secundar din cel de al doilea schimbător recuperator; după cum era de așteptat, diferența minimă de temperatură ΔT_{min} și diferența medie de temperatură ΔT_{m2} cresc la mărirea lui ΔT_{n3} (fig.2d).

Influența diferenței de temperatură ΔT_{n1} la capătul cald al primului schimbător de căldură recuperator

Această influență (ΔT_{n1} = 6...18 K) analizată în condițiile T_a = 300 K, ΔT_{n3} = 18 K, w_{s1} = 7,5 kg/(m^{2}s), w_{s2} = 5 kg/(m^2/s), w_{s3} = 15 kg/(m^{2}s), p_i = 0,75MPa este prezentată în figura 3, observându-se următoarele:

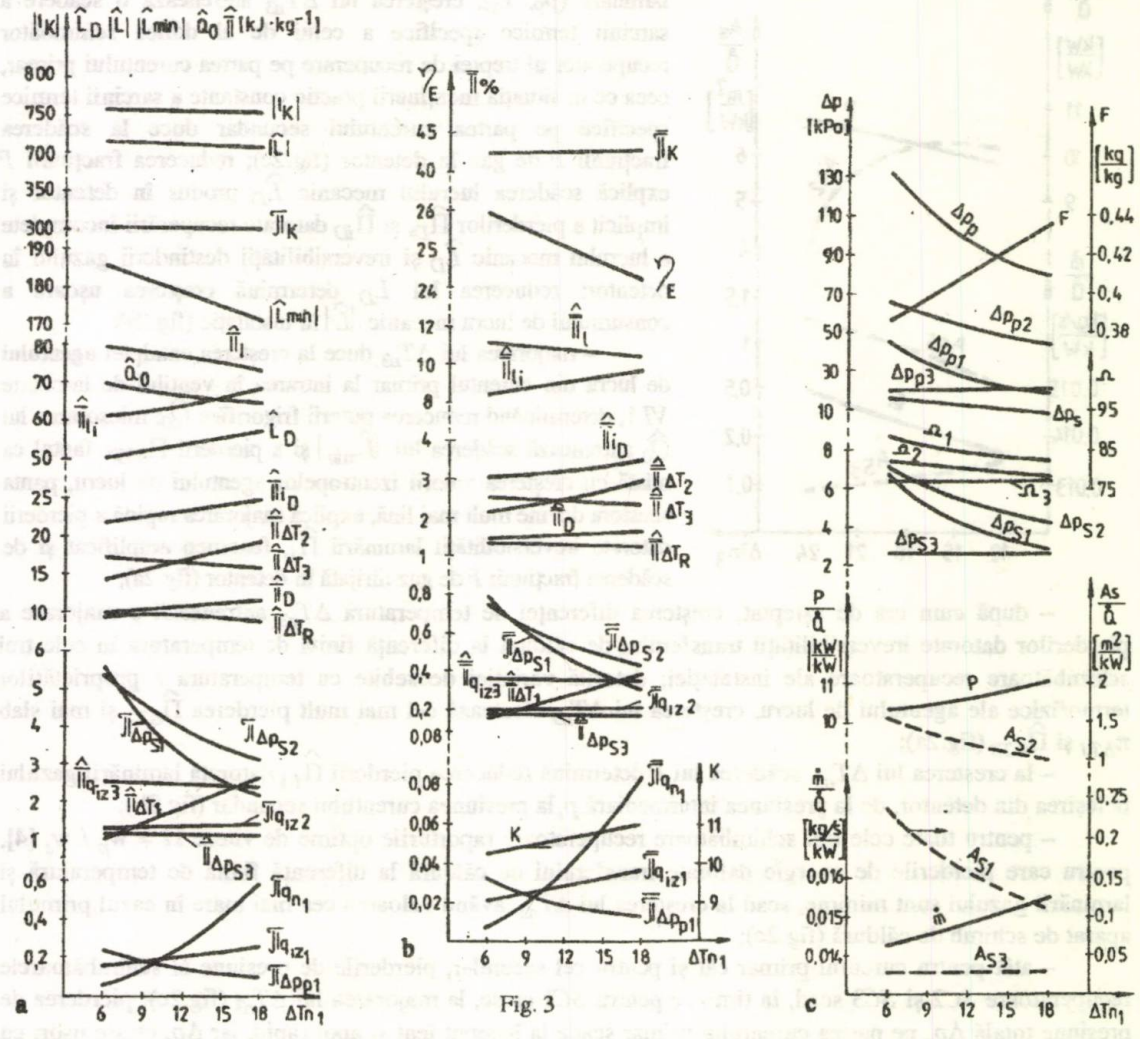


Fig. 3

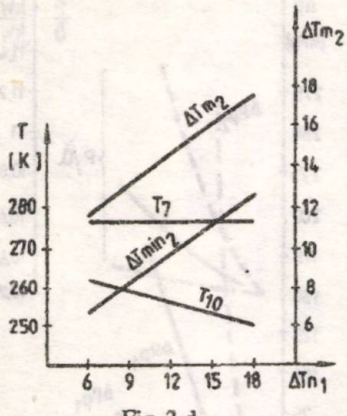


Fig. 3 d

– creşterea diferenţei de temperatură ΔT_{n1} antrenează o uşoară scădere a consumului specific de lucru mecanic $|l_K|$ din compresor şi a pierderii asociate acestuia π_k (fig.3a), fapt explicat prin reducerea pierderilor de presiune Δp_p şi Δp_s la trecerea agentului de lucru prin cele trei schimbătoare recuperatoare (fig.3c);

– menţinerea constantă a randamentului η_D şi a stării gazului din curentul primar şi secundar, la intrarea şi respectiv ieşirea din treapta de laminare, determină creşterea lui ΔT_{n1}, scăderea sarcinii termice specifice pe partea secundară a celui de al doilea schimbător recuperator, ceea ce, în situaţia menţinerii practic constante a sarcinii termice specifice pe partea curentului primar, duce la creşterea rapidă a fracţiunii F de gaz în detentor (fig.3c); majorarea fracţiunii F determină creşterea în acelaşi ritm a lui $\hat{L}_D$ şi a pierderilor $\hat{\Pi}_{iD}$, $\hat{\Pi}_D$ şi $\hat{\Pi}_{li}$ (fig.3a); efectul creşterii lucrului mecanic $\hat{L}_D$ produs de detentor amplificat de scăderea lui $|l_K|$ duce la reducerea consumului de lucru mecanic $|\hat{L}|$ din instalaţie (fig.3a);

– la creşterea diferenţei de temperatură ΔT_{n1}, majorarea fracţiunii F determină reducerea cantităţii de agent de lucru vehiculat în treapta de laminare, ceea ce duce la micşorarea puterii de refrigerare $\hat{Q}_0$ şi implicit la scăderea lui $|\hat{L}_{min}|$ şi $\hat{\Pi}_{\Delta TR}$ (fig.3,a); scăderea cantităţii de agent de lucru, care parcurge treapta de laminare, antrenează reducerea pierderilor $\hat{\Pi}_1$, $\hat{\Pi}_{\Delta T3}$ şi $\hat{\Pi}_{\Delta ps3}$ (fig.3a);

– evident, majorarea diferenţei de temperatură ΔT_{n1} determină creşterea rapidă a pierderilor $\hat{\Pi}_{\Delta T1}$ şi $\hat{\Pi}_{\Delta T2}$ (fig.3a);

– la creşterea diferenţei ΔT_{n1}, în schimbătoarele de căldură ale treptei de recuperare, atât în curentul primar, cât şi în cel secundar, pierderile de presiune scad – efectul fiind mai sesizabil în cazul primului aparat (fig.3c);

– pierderile absolute datorate ireversibilităţii laminării la trecerea gazului prin aparatele de schimb de căldură urmărsc variaţia pierderilor de presiune (fig.3a,c);

– deoarece viteza de variaţie a pierderilor datorate ireversibilităţii este superioară celei de scădere a lui $|\hat{L}|$, ponderile pierderilor în consumul de lucru mecanic al instalaţiei urmăresc alura pierderilor absolute – excepţie face doar $\overline{\pi}_K$, care creşte foarte uşor (fig.3b);

– la mărirea lui ΔT_{n1}, creşterea fracţiunii F şi, legat de aceasta, majorarea ponderilor $\hat{\Pi}_{li}$, $\hat{\Pi}_{iD}$, $\hat{\Pi}_D$ precum şi creşterea lui $\overline{\pi}_{\Delta T1}$ şi $\overline{\Pi}_{\Delta T2}$ determină scăderea randamentului exergetic η_E (fig.3b);

– scăderea mai rapidă a puterii de refrigerare $\hat{Q}_0$ în raport cu $|\hat{L}|$ duce la creşterea consumului specific de energie (fig.3b);

– scăderea lui $\hat{Q}_0$ determină creşterea în acelaşi ritm a debitului $\dot{m}$ de gaz comprimat în compresor, ducând la majorarea consumului de putere P al instalaţiei (fig.3,c);

– creşterea diferenţei ΔT_{n1} antrenează scăderea rapidă a suprafeţelor de schimb de căldură $As1$ şi $As2$, fapt explicat prin majorarea diferenţelor medii de temperatură dintre cei doi curenţi de gaz (fig.3c);

– în condiţiile menţinerii constante a randamentului izentropic η_D al detentorului şi a stării gazului din curentul secundar la ieşirea din treapta de laminare, temperatura T_7 rămâne evident constantă, iar T_{10} scade într-un ritm mai lent, comparativ cu creşterea lui ΔT_{n1}; diferenţa medie ΔT_{m2} şi diferenţa minimă de temperatură ΔT_{min} din cei de al doilea schimbător recuperator cresc la majorarea lui ΔT_{n1} (fig.3d).

Influenţa vitezei masice w_s a curentului secundar de gaz

Studiul realizat pentru T_a = 300 K, ΔT_{n1} = 6 K, ΔT_{n3} = 18 K, p_i = 0,75 MPa şi în condiţiile modificării pe rând numai a uneia dintre viteze [(w_{s1} = 5...20 kg/(m^{2}s)), w_{s2} = 5 kg/(m^{2}s), w_{s3} = 15 kg/(m^{2}s)], [(w_{s2} = 2,5...10 kg/(m^{2}s)), w_{s1} = 7,5 kg/(m^{2}s), w_{s3} = 15 kg/(m^{2}s)], [(w_{s3} = 5...20 kg/(m^{2}s)), w_{s1} = 7,5 kg/(m^{2}s), w_{s2} = 5 kg/(m^{2}s)] este prezentat în figura 4, observându-se următoarele:

– creşterile consumurilor specifice de lucru mecanic $|l_K|$ şi $|\hat{L}|$ sunt mult mai importante în cazul variaţiei lui w_{s2}, scăzând spre schimbătorul treptei de laminare (fig.4a); acest fapt este explicat de modificarea în acelaşi sens a pierderilor de presiune Δp_p şi Δp_s (fig.4c);

– la creşterea vitezelor w_s corespunzătoare, pierderile datorate ireversibilităţii laminării la trecerea gazului din curentul secundar prin schimbătoarele recuperatoare cresc – saltul cel mai important fiind realizat de $\pi_{\Delta ps2}$ (fig.4a);

– deoarece viteza de creştere a pierderilor absolute $\hat{\Pi}_{\Delta ps}$ este superioară celei a consumului de lucru mecanic $|\hat{L}|$, ponderea acestor pierderi creşte la majorarea lui w_s;

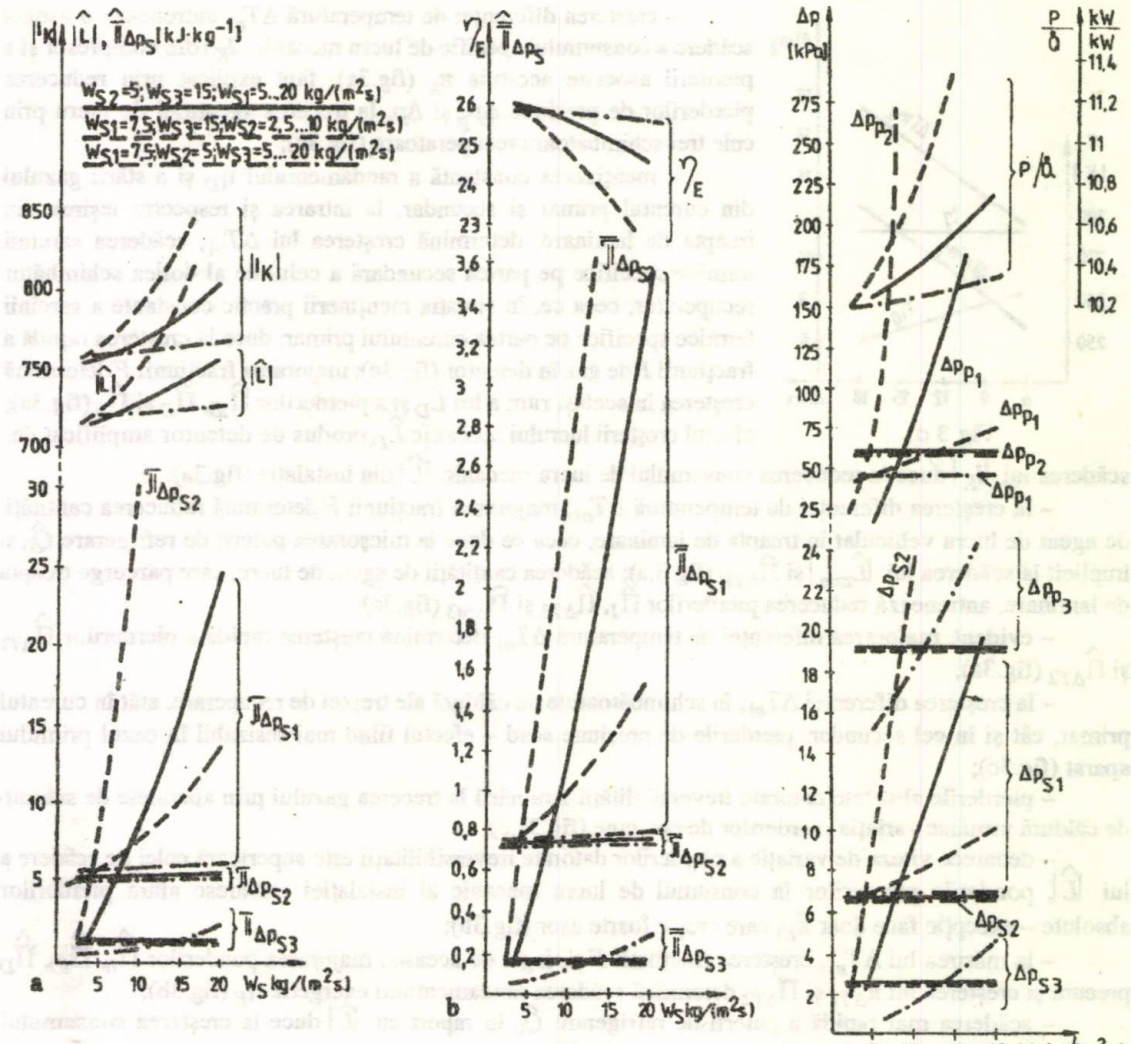


Fig. 4

datorită acestui fapt, randamentul exergetic al instalației η_E scade – reducerea cea mai importantă realizându-se la creșterea lui w_{s2} (fig.4b);

– consumul de putere P variază în același sens și ritm cu $|\hat{L}|$ (fig.4c).

Concluzii

În lucrare este abordată problema comportării și dimensionării unei instalații de refrigerare de tip Claude cu azot la variația unor parametri funcționali.

Studiul acestei comportări ține cont de caracteristicile aparatelor componente ale instalației de refrigerare și are la bază legile de variație ale ponderilor pierderilor de exergie determinate de ireversibilitate în consumul de lucru mecanic.

Complexitatea instalației de refrigerare Claude nu permite optimizarea directă a întregului sistem.

Remarcând rolul determinant în funcționare al treptei de laminare, studiul începe cu găsirea parametrilor optimi de funcționare ai acestei trepte [1], continuă cu analiza impactului funcționării optimizate a treptei de laminare asupra restului instalației, ceea ce duce la precizarea regimului optim de funcționare a întregii instalații [2], și se încheie cu analiza comportării întregii instalații la variația parametrilor funcționali.

După cum se anticipa la începutul acestui studiu [1], în cazul instalației de refrigerare cu destindere adiabată în mașina detentoare montată în paralel, variația apropiată de optimul fluxului de căldură transportat de curentul primar spre capătul rece al schimbătorului recuperator antrenează o reducere importantă a ireversibilității proceselor de lucru și, în consecință, creșterea rapidă, comparativ cu instalațiile funcționând numai prin laminare, a randamentului exergetic [5,6].

Notaţii

A - suprafaţa de schimb de căldură, m^2;

CR - camera de refrigerare;

D - detentor;

F - fracţiunea de gaz comprimat destinsă în detentor, kg;

K - compresor, consum specific de energie;

$\hat{L}$ - lucru mecanic tehnic raportat la 1 kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat);

$\dot{m}$ - debit masic de agent criogenic, kg/s;

R - răcitor de gaz;

$\hat{Q}_0$ - sarcina de refrigerare raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/kg de gaz comprimat);

SC - schimbător de căldură;

Δp_p - pierdere de presiune în curentul primar, N/m^2;

Δp_s - pierdere de presiune în curentul secundar, N/m^2;

ΔT_n - diferenţa de temperatură la capătul cald al schimbătorului de căldură, K;

ΔT_m - diferenţa medie de temperatură în schimbătoarele recuperatoare, K;

ΔT_{min} - diferenţa minimă de temperatură în schimbătoarele recuperatoare, K;

η_E - randamentul exergetic;

η_D - randamentul izentropic al detentorului;

η_m - fracţiunea din lucrul mecanic produs de detentor, returnată ciclului;

η_m - fracţiunea din lucrul mecanic produs de detentor, returnată ciclului;

η_T - randamentul izotermic al compresorului;

$\hat{\Pi}$ - pierdere datorată ireversibilităţii raportată la 1 kg de gaz comprimat, J/(kg de gaz comprimat)

$\overline{\Pi}$ - ponderea unei pierderi în consumul de lucru mecanic al instalaţiei;

π - pierdere specifică datorată ireversibilităţii, J/kg;

$\hat{\Pi}_D$ - pierderea datorată recuperării incomplete a lucrului mecanic produs de detentor, J/(kg de gaz comprimat)

π_K - pierderea datorată ireversibilităţii interne şi externe în compresor, J/kg;

$\hat{\Pi}_1$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a laminării în ventilul VL1, J/(kg de gaz comprimat);

$\hat{\Pi}_{1i}$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a laminării în ventilul VL2, J/(kg de gaz comprimat);

$\hat{\Pi}_{iD}$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a destinderii în detentor, J/(kg de gaz comprimat);

$\hat{\Pi}_{qiz}$ - pierderea datorată izolării incomplete, J/(kg de gaz comprimat);

π_{qn1} - pierderea datorată recuperării incomplete a căldurii în primul schimbător, J/kg;

$\hat{\Pi}_{\Delta p}$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a laminării în schimbătoarele recuperatoare, J/(kg de gaz comprimat);

$\hat{\Pi}_{\Delta T}$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în schimbătoarele recuperatoare, J/(kg de gaz comprimat în compresor);

$\hat{\Pi}_{\Delta TR}$ - pierderea datorată ireversibilităţii interne a transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în camera de refrigerare, J/(kg de gaz comprimat);

Ω - w_p/w_s, raportul vitezelor masice din curentul primar şi secundar.

Indici

p - curent de gaz primar;
s - curent de gaz secundar;
1,2 - treapta de regenerare;
3 - treapta de laminare.

Bibliografie

1. DOBROVICESCU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 12, 1994, p. 1081
2. DOBROVICESCU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 6, 1995, p. 540
3. USIUKIN, I.P., Ustanovski, maşini i apparatî criogennoi tehniki, Moscova, Piscevaia promîşlennosti, 1976
4. DOBROVICESCU, A., RADCENCO, V. şi PETRESCU, S., Proceedings, International Conference on Analysis of Thermal and Energy Systems Athens '91, D.A.Kouremenos, G.Tsatsaronis and C.D.Rakopoulos, eds., Greg.Foundas, Atena, 1991, p. 733
5. RADCENCO, V. şi DOBROVICESCU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 448
6. DOBROVICESCU, A., Proceedings, Thermodynamics and the Design, Analysis, and Improvement of Energy Systems, ASME WAM, 8-13 November, Anaheim Ca, editat de R.F.Boehm, 1992, p. 119

Intrat în redacţie : 8. III. 1994

LIVIU PALAGHIAN
IULIAN BÎRSAN

Influenţa unor factori metalurgici asupra proceselor electrochimice şi a rezistenţei la solicitări variabile în mediu coroziv a unui oţel slab aliat

C.Z.: 669.1:620.193.2

The paper presents some results concerning the corrosive medium influence (3% NaCl solution) upon the resistance to variable stress of K 520 steel used for pressure tanks and receivers construction. The research performed showed that the resistance to variable stress is much lower in corrosive media than in the ambient environment. The most important factor rendering steel the highest resistance to variable stress in variable stress corrosive media, was found to be its purity, closely connected with the process of making the steel blank. The experimental studies performed showed that the electrode potential may be a criterion to evaluate the degradation by variable stress in corrosive media.

Ruperea prin oboseală în condiţii de coroziune reprezintă un proces de acumulare treptată a distrugerilor sub acţiunea concomitentă a solicitărilor ciclice şi a mediilor coroziv-agresive, care duce la modificarea caracteristicilor metalului, la iniţierea şi dezvoltarea fisurilor. Toate materialele pe bază de fier, aluminiu, titan, cupru sau alte materiale metalice feroase sau neferoase sunt susceptile acestui mod de distrugere, specific industriei chimice, petroliere, metalurgice. Caracteristic acestui tip de distrugere este lipsa unei limite clare de oboseală, folosindu-se termenul de limită convenţională de rezistenţă la oboseală în mediu coroziv, adică valoarea maximă a tensiunii la care se produce distrugerea prin oboseală la un număr finit de cicluri de solicitare.

Oboseala în medii corozive apare în medii de săruri, baze, acizi sau în aer umed, fiind condiţionată pe de o parte de procesele de adsorbţie şi dizolvare anodică, iar pe de altă parte de caracteristicile fizico-mecanice şi electrochimice ale metalului şi de condiţiile de solicitare (temperatură, sarcină etc.).

Mecanismul distrugerii prin oboseală de coroziune

Una dintre cele mai răspândite ipoteze ale acestui tip de distrugere este ipoteza electrochimică după care, distrugerea metalelor supuse sarcinilor metalice în medii corozive se produce datorită faptului că în structura metalului se găsesc continuu căi anodice pentru dizolvarea selectivă după mecanismul electrochimic [1]. Dizolvarea selectivă duce la formarea pe suprafaţa metalului a unor microdomenii, care se distrug sub acţiunea tensiunilor mecanice, formând suprafeţe noi neprotejate de către pelicula de oxid, ceea ce intensifică procesul de dizolvare anodică. Mai departe aceste locuri formează concentratori de tensiune şi procesul se repetă.

O serie de cercetări [2] arată că deformaţia plastică din faţa vârfului fisurii provoacă concentrarea de tensiuni în acest domeniu intensificând dizolvarea anodică a metalului. Pereţii fisurii se dizolvă într-o măsură mai mică, dezvoltarea acesteia făcându-se pe suprafeţele de pe care au fost îndepărtate peliculele iniţiale de oxizi. Experimentele au arătat că pe suprafaţa fisurii, care se dezvoltă sub acţiunea sarcinilor ciclice în mediu coroziv, pot apare trei tipuri de curenţi de electrocoroziune (fig. 1) [3] provocaţi de diferenţe de tensiuni electrice între: vârful fisurii şi suprafaţa metalului ($E_1=\varphi_1-\varphi_2$); vârful fisurii şi pereţii acesteia ($E_2=\varphi_2-\varphi_3$); suprafaţa metalului şi pereţii fisurii ($E_2=\varphi_2-\varphi_3$). Cea mai mare valoare a tensiunii este provocată de diferenţa de potenţiale φ_2 şi φ_1 ale vârfului fisurii, respectiv ale pereţilor acesteia, ajungând la o valoare de 320 mV. Deoarece suprafaţa metalului este formată din foarte multe zone în care pot apare

Conf. dr. ing. LIVIU PALAGHIAN şi dr.ing. IULIAN BÎRSAN, Universitatea "Dunărea de Jos", Galaţi

suprafeţe noi şi astfel de curenţi, intensitatea dizolvării selective a părţii anodice (vârful fisurii) este destul de mare, ceea ce condiţionează şi o anumită viteză de dezvoltare a fisurii.

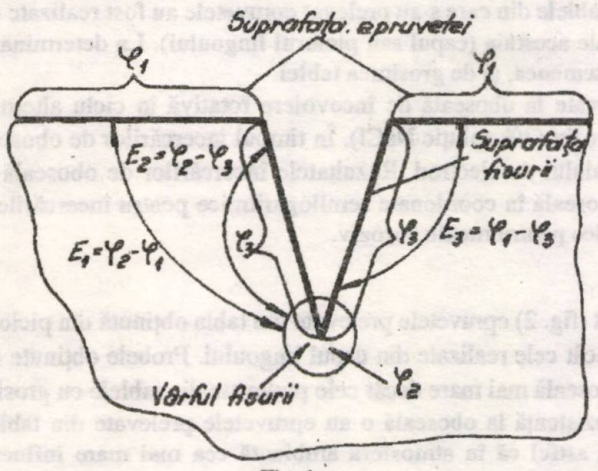


Fig. 1

Studiile asupra vitezei de propagare a fisurii [4] arată că şi în medii corozive poate fi pusă în evidenţă o corelaţie de tip Paris:

$$\frac{dl}{dn} = C(\Delta k)^m \qquad (1)$$

unde: Δk este variaţia factorului de tensiuni, corespunzător solicitării maxime σ_{min}; C este o constantă ce depinde de material şi uneori de asimetria ciclului prin intermediul tensiunii medii σ_m; m este parametrul relaţiei (1) considerat valabil pentru viteze de propagare cuprinse între 10^{-6} şi 10^{-1} mm/ciclu, independent de natura solicitării; l este lungimea fisurii; n este numărul ciclurilor de solicitare.

Factorul Δk se poate determina cu relaţia:

$$\Delta k = k_{max} - k_{min} = (\sigma_{max} - \sigma_{min})\sqrt{\pi \alpha l} \qquad (2)$$

relaţie în care α este corecţia pentru dimensiunile finite ale corpului cu fisuri.

Totuşi, în cazul solicitărilor ciclice în mediu coroziv, datorită proceselor fizico-chimice de interacţiune dintre mediu şi vârful fisurii din material, factorul mecanic îşi micşorează influenţa. Procesele, care decurg în vârful fisurii, depind de starea suprafeţei distruse, care participă la formarea zonelor noi de predistrugere din faţa vârfului fisurii de oboseală. Acţiunea aceasta se poate manifesta cu viteze diferite. Viteza de creştere a fisurii poate fi influenţată nu numai de variaţia factorului de intensitate a tensiunii Δk, ci şi de alţi parametri care descriu procesele fizico-chimice, care au loc în timpul t în vîrful fisurii şi de cele care descriu morfologia distrugerilor pe suprafaţa fisurii. Ca parametrii ai unei astfel de dependenţe pot fi luaţi pH-ul soluţiei şi potenţialul de electrod φ, care pot descrie integral morfologia suprafeţei fisurii şi starea electrochimică din vârful acesteia [5], astfel că dependenţa (1) poate fi completată şi scrisă sub forma:

$$\frac{dl}{dn} = f(C, \Delta k, pH, \varphi) \qquad (3)$$

Pe parcursul solicitării ciclice potenţialul de electrod suferă modificări, provocate de influenţa solicitărilor ciclice asupra metalului. Solicitările de oboseală în medii corozive duc la deplasarea potenţialului de electrod spre domenii cu valori electrice negative, intensitatea acesteia depinzând de nivelul tensiunilor aplicate, de rezistenţa şi proprietăţile chimice ale metalului studiat. Momentul aplicării sarcinii este caracterizat printr-un salt de potenţial cu atât mai mare, cu cât este mai mare tensiunea mecanică aplicată şi mai scăzută rezistenţa materialului studiat. În continuare intensitatea saltului de potenţial scade sensibil, modificându-se foarte puţin în cursul perioadei imediat următoare. Timpul, în cursul căruia potenţialul rămâne relativ stabil, creşte odată cu scăderea nivelului de tensiuni aplicat şi cu creşterea caracteristicilor de rezistenţă ale oţelului studiat.

Odată cu creşterea numărului ciclurilor de solicitare, din nou se observă o modificare sensibilă a potenţialului de electrod, urmată de o creştere foarte bruscă, care marchează momentul ruperii [6-7]. Scăderea tensiunii aplicate şi ridicarea caracteristicilor de rezistenţă ale metalului micşorează diferenţa de potenţial dintre momentul ruperii şi momentul aplicării sarcinii.

Datele din literatură arată că modificarea valorii potenţialului de electrod în momentul încercării epruvetei, de asemenea diferenţa de potenţial dintre momentul încărcării şi cel al deplinei distrugeri, se micşorează odată cu creşterea conţinutului de carbon.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele unor cercetări privind influenţa unor factori metalurgici, legaţi de tehnologia de elaborare a oţelului din cazane şi recipienţi K520, STAS 2883/3-80, asupra comportării electrochimice şi a rezistenţei la oboseală în mediu coroziv (3% NaCl).

Metodologia de studiu

S-au luat în studiu epruvete din oţelul K52 prelucrate din table obţinute în urma laminării din semifabricate elaborate prin turnare continuă. Tablele din care s-au prelevat epruvetele au fost realizate din lingouri din diferite mărimi, din diferite zone ale acestuia (capul sau piciorul lingoului). La determinarea caracteristicilor de oboseală s-a ţinut cont, de asemenea, şi de grosimea tablei.

Epruvetele astfel obţinute au fost încercate la oboseală de încovoiere rotativă în ciclu alternant simetric, în atmosferă ambiantă şi în mediu coroziv (3% soluţie NaCl). În timpul încercărilor de oboseală în mediu coroziv s-a măsurat evoluţia potenţialului de electrod. Rezultatele încercărilor de oboseală au permis trasarea diagramelor de rezistenţă la oboseală în coordonate semilogaritmice pentru încercările în atmosferă ambiantă şi în coordonatele logaritmice pentru mediu coroziv.

Rezultatele experimentale şi interpretarea lor

Cercetările au arătat că în mediu ambiant (fig. 2) epruvetele prelevate din tabla obţinută din piciorul lingoului au rezistenţa la oboseală mai mare decât cele realizate din capul lingoului. Probele obţinute din tablele cu grosimi de 20 mm au rezistenţă la oboseală mai mare decât cele prelevate din tablele cu grosimi de 40 mm. În mediu ambiant cea mai mică rezistenţă la oboseală o au epruvetele prelevate din tablele laminate din oţel turnat continuu. Se remarcă astfel că în atmosfera ambiantă cea mai mare influenţă asupra rezistenţei la oboseală o are grosimea laminatului din care a fost prelevată tabla.

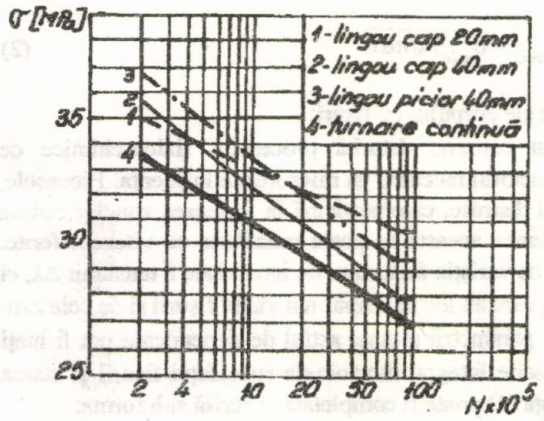


Fig. 2.

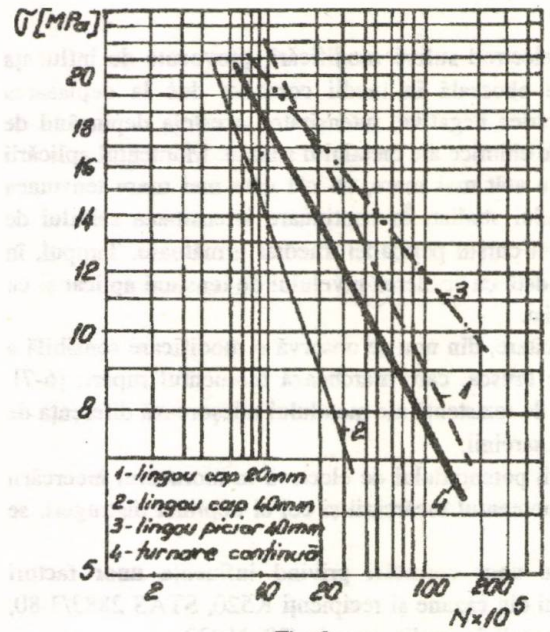


Fig. 3.

Încercările în mediu coroziv (fig. 3) pun în evidenţă faptul că rezistenţa cea mai ridicată o au epruvetele prelevate din table laminate din piciorul lingoului, iar cea mai mică cele din capul lingoului cu grosimi de 40 mm, probele obţinute din oţel turnat continuu având valorile de rezistenţă la oboseală comparativ cu cele ale oţelului prelevat din capul lingoului cu grosime de 20 mm. Se remarcă astfel că în mediu coroziv rolul determinant asupra rezistenţei la oboseală o are zona din lingou de unde a fost prelevată proba, deci puritatea oţelului.

Solidificarea oţelului în lingou are loc pe zone ca la piciorul lingoului să aibă o structură omogenă şi mai pură faţă de partea centrală şi capul lingoului în care există numeroase impurităţi şi diferite defecte care constituie amorse de fisuri, care provoacă distorsiuni elastice precum şi microcelule galvanice.

Rezultatele experimentale arată că în mediu coroziv grosimea semifabricatului, deci numărul de treceri de laminare, nu influenţează rezistenţa la oboseală, spre deosebire de atmosfera ambiantă unde acest factor este hotărâtor.

Evoluţia potenţialului de electrod (fig. 4) determinată la un nivel de tensiune exterioară de 14 MPa, confirmă comportarea la solicitări variabile în mediu coroziv a epruvetelor obţinute din diverse zone ale lingoului şi din table de diverse grosimi. Astfel, cel mai ridicat nivel iniţial al potenţialului de electrod şi cel mai lung parcurs îl au epruvetele din piciorul lingoului, cele obţinute din capul lingoului având cel mai scăzut potenţial de electrod.

Este cunoscut faptul că tensiunile mecanice aplicate metalelor transmit acestora o energie suplimentară care duce la scăderea stabilităţii termodinamice şi duce la distrugerea continuităţii

peliculelor pasive. Creşterea locală a energiei interne duce la acumularea dislocaţiilor care provoacă saltul iniţial al potenţialului de electrod. Mărirea fisurilor şi acumularea unor produşi de coroziune în interiorul acestora, face ca fisurile să nu se poată închide, ducând la micşorarea sensibilităţii potenţialului de electrod faţă de apariţia suprafeţelor noi. Dezvoltarea fisurilor şi acumularea acestora într-o fisură magistrală, duce la formarea unor suprafeţe mari, chimic active, potenţialul crescând brusc până la ruperea epruvetei.

Astfel procesele de formare a fisurilor şi de avansare a degradării duce la ridicarea gradului de eterogenitate electrochimică a materialului, care poate fi descris de evoluţia potenţialului de electrod.

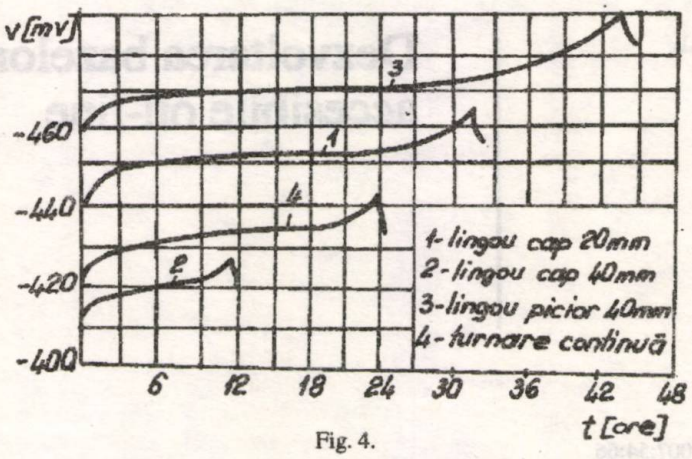


Fig. 4.

Concluzii

Comportarea la solicitări variabile a oţelurilor destinate instalaţiilor, care funcţionează în medii corozive, este influenţată de tehnologia de obţinere a acestora. Semifabricatele obţinute din piciorul lingoului au cea mai ridicată rezistenţă în mediu coroziv, aspect favorizat de puritatea chimică ridicată a acestei zone.

Evoluţia potenţialului de electrod determinat pe epruvete solicitate variabil în mediu coroziv poate da indicaţii asupra gradului de influenţă a mediului coroziv asupra rezistenţei la oboseală, asupra vitezei de creştere a fisurii de oboseală, cât şi asupra stadiului de distrugere la care se află materialul la un moment dat.

Astfel, procesele de formare a fisurilor şi de avansare a degradării duce la ridicarea gradului de eterogenitate electrochimică a materialului, care poate fi descris de evoluţia potenţialului de electrod.

Bibliografie

1. EVANS, U.R., Symp. on Failure of Metals by Fatigue, Melburne Univ. Press, 1974, p. 84
2. HOAR, T.P. şi HINES, G.I., Journal Iron and Steel Inst., **82**, 1956, p. 575
3. PETROV, L.N., Fizico-hinematica mehanica materialov, nr. 4, 1979, p. 75
4. PARIS, P. şi ERDOGAN, F., Journal of Basic Engineering Trans ASME, dec. 1963, p. 528
5. SMITH, J.A., Corrosion, nr. 12, 1970, p. 320
6. PALAGHIAN, L., Observaţii asupra unei corelaţii între potenţialul de electrod şi atenuarea sunetelor. Al III-lea Simp.Mat. de Tens., Timişoara, 1983, p. 75
7. PALAGHIAN, L., Simularea pe calculator a procesului de oboseală în mediu coroziv. Simp. PRASIC '82, Braşov, **2**, p. 25

Intrat în redacţie : 25. V. 1995

RODICA MANDEAL

Dezvoltarea bazelor de date accesibile on-line

C.Z.: 007:54:66

The rapid increase in the number of machine readable databases, coupled with the development of the equipment that make these databases largely accessible, have changed dramatically the information services. More than 5,000 such data collections may be accessed on-line and remote - used. They cover a very wide range, from the most general ones, e.g. in the field of medicine and chemistry, to the highly specialized ones, e.g. data collections on interatomic potential or very high buildings, etc. The on-line information types can be hard, factual information - numeric data collections, statistical, physical or chemical ones (i.e. the so called "data banks"), bibliographical data collections ("databases"), or complete texts (i.e. "full text databases").

Posibilităţi de acces la colecţii de date citibile la maşină

Baza de date (BD) este o colecţie de înregistrări înmagazinate în memoria calculatorului, de la indexuri standard la enciclopedii sau colecţii statistice. Majoritatea lor sunt accesibile şi în forma tipărită, dar există şi baze de date care nu au variante tipărite.

Bazele de date pot fi împărţite în:

a) BD de referinţă, majoritatea constituind-o colecţiile bibliografice;

b) BD sursă includ:

- BD full text:
- BD numerice, aşa-numitele "bănci de date";
- BD combinate;
- BD de paragrafe sau pasaje.

Noile tehnologii au pus la dispoziţia utilizatorilor serviciilor de informare circa 5 000 de baze de date on-line, dintre care 45% reprezintă servicii de indexare şi abstractizare (BD de referinţă).

Pentru a lua o decizie privind consultarea acestor baze, utilizatorul trebuie să ştie:

- ce ani acoperă BD (multe acoperă numai ultimii 10 ani);
- care este ritmul de actualizare (zilnic, săptămânal);

Ing. RODICA MANDEAL, S.C. CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti

– care sunt domeniile (subiectele acoperite);
– care sunt tipurile de documente prelucrate (cărţi, periodice, rapoarte de cercetare, brevete);
– dacă există un tezaur, care este periodicitatea cu care se actualizează;
– dacă oferă numai referinţe sau include şi rezumate;
– dacă există ghiduri pentru a facilita căutarea în BD.

Simpla existenţă a colecţiilor de date sub o formă care poate fi citită la maşină a declanşat o revoluţie în asigurarea serviciilor de informare. Aceste baze de date sunt accesibile în mai multe moduri:

– prin reţele de biblioteci sau activităţi de cooperare puse la punct de producătorul bazei de date;
– prin închirierea bazei de date şi folosirea acesteia intern;
– prin cumpărarea unui serviciu de la un distribuitor, un centru pentru difuzarea informaţiilor ştiinţifice care asigură un astfel de serviciu off-line;
– prin plata accesului on-line la producătorul bazei de date;
– prin plata unui acces direct la un vendor de servicii on-line;
– prin intermediul unei reţele internaţionale.

În primul caz, un număr de producători de baze de date au stabilit reţele sau alte activităţi de cooperare, la nivel naţional sau internaţional, pentru a face larg accesibile serviciile oferite de aceste baze de date. Un exemplu notabil este reţeaua internaţională de centre MEDLARS. Acest aranjament a permis ca toate bibliotecile de pe întreg teritoriul SUA şi, ulterior, şi din străinătate, să asigure un nivel de servicii de cercetare a literaturii care nu era posibil să fie asigurat anterior. Reţeaua MEDLARS a permis unui medic sau altui specialist din domeniul biomedical să solicite centrelor de informare cercetări cuprinzătoare ale unor resurse de informare extrem de largi.

Cea de a doua variantă constă în aceea că multe baze de date au fost puse la dispoziţie prin contracte de închiriere. Se poate astfel închiria una sau mai multe baze de date care prezintă un interes special pentru o organizaţie care oferă servicii din aceste baze de date, atât cercetare retrospectivă cât şi SDI (servicii de diseminare selectivă a informaţiilor pe un anumit profil de interes), folosind echipamentele de calcul proprii şi propriul personal. Din păcate costul închirierii bazei de date poate fi destul de ridicat, de circa 10 000 $ sau mai mult pe an şi este clar că o astfel de investiţie ar fi justificată numai dacă există un nivel ridicat de cereri, acest volum mare de utilizare conducând la un cost unitar relativ scăzut/cercetarea retrospectivă sau SDI.

Faptul că puţine instituţii au un nivel al cererilor care să justifice o exploatare individuală în modul de mai sus a condus la cea de a treia mare realizare, apariţia centrelor de difuzare a informaţiilor ştiinţifice (SIDC) care a fost un fenomen complet nou în lumea informaţională. SIDC este un distribuitor sau un intermediar între producătorul produselor de informare şi utilizatorul final. SIDC intră în acorduri de închiriere cu unul sau mai mulţi producători de baze de date, de regulă producători de indexuri tipărite sau publicaţii de rezumate, cum sunt "Chemical Abstracts", "Biological Abstracts" şi "Engineering Index". Acest acord permite centrului să ofere servicii unui auditoriu larg de utilizatori pe baza unei taxe. Orice individ, grup de cercetare sau instituţie, inclusiv o bibliotecă, poate achiziţiona servicii de la un centru de acest tip. Deşi se pune un mare accent pe diseminarea selectivă a informaţiilor, este asigurată şi o anumită capacitate de cercetare retrospectivă.

Cea de a patra realizare şi poate cea mai importantă dintre toate a fost apariţia capacităţilor de cercetare interactivă (on-line), prin intermediul cărora se pot desfăşura cercetări cuprinzătoare ale literaturii bibliografice, în adâncime şi la un nivel de complexitate care depăşeşte cu mult capacitatea indexurilor tipărite şi a altor instrumente manuale.

În plus, sistemele on-line au mărit mult capacităţile bibliotecilor şi centrelor de informare de a răspunde la un anumit tip de cerere: utilizatorii nu au nevoie de o cercetare cuprinzătoare, ci doresc numai câteva referinţe revelatorii şi acestea imediat. Mai mult, prin descentralizarea procesului real de cercetare, sistemele on-line au extins cu mai multe ordine de mărime, volumul cercetărilor desfăşurate într-o anumită bază de date. În acest caz, spre deosebire de indexurile tipărite, baza de date nu trebuie cumpărată. Producătorul fixează un tarif/timpul de utilizare a bazei.

Cea de a cincea realizare care prezintă importanţă a fost apariţia centrelor de distribuire a serviciilor on-line. Ca şi centrul de difuzare a informaţiilor ştiinţifice, aceste organizaţii oferă servicii la cereri individuale. Dar diferă de SIDC prin aceea că serviciul este oferit prin conectare directă (on-line), iar accentul este pus pe cercetarea retrospectivă şi nu pe semnalarea curentă (SDI).

Distribuitorii de servicii on-line încheie, de asemenea, acorduri de închiriere cu producătorii de baze de date. Aceste acorduri permit vendorului să instaleze aceste baze de date în propriile sale echipamente de calcul ("hosts") şi să le ofere on-line diferiţilor abonaţi. Orice instituţie se poate acum abona la serviciile oferite on-line dintr-o largă reţea în continuă dezvoltare de colecţii de date care sunt puse la dispoziţie de cei mai mari vendori din SUA dar şi din lume: firmele System Development Corporation (~ 100 BD în domeniul ştiinţei), Lockheed Information Systems (Dialog cu peste 200 BD în domeniul industriei) şi Bibliografic Retrieval Services (~100 BD din domeniile biomedicinei şi educaţiei).

Cea de a şasea realizare o constituie recunoaşterea treptată a faptului că orice om de ştiinţă sau un alt specialist ar trebui să aibă posibilitatea de acces la orice bază de date de care are nevoie, în scopul efectuării de cercetări retrospective sau de SDI, în momentul în care are nevoie de aceasta. O posibilitate de garantare a acestui acces este printr-o formă de cooperare regională între centre de informare, fiecare centru având un acces garantat, la diferite nivele, la un mare număr de baze de date. Printr-o cooperare regională pot fi asigurate diferite moduri şi nivele de servicii:

- unele baze de date importante, pentru care este probabil să existe un nivel ridicat de cereri, pot fi obţinute prin acorduri de licenţiere, aduse în regiune şi exploatate pe echipamentele de calcul din regiunea respectivă. Pot fi astfel asigurate toate tipurile de servicii: servicii on-line, cercetări retrospective şi SDI.
- pentru alte baze de date, pot fi elaborate acorduri pentru prelucrarea pe loturi fie cu producătorul bazei de date, fie cu un centru de informare existent, adică un centru de difuzare a informaţiilor ştiinţifice. Pot fi asigurate atât cercetări curente (SDI) cât şi retrospective la cerere. Din cauza volumului cererilor, un centru regional poate negocia rate de plată favorabile pentru serviciile de acest fel, în felul acesta menţinând cheltuielile unitare per cercetare retrospective sau per DSI la un nivel relativ scăzut.

În Europa există reţele internaţionale de informare on-line sau sunt planificate a fi înfiinţate, pentru a asigura accesul la resursele de date citibile la maşină. Cea mai răspândită este reţeaua de regăsire a informaţiilor ESANET. ESANET este operată de Serviciul de regăsire ESA-IRS din cadrul Agenţiei Spaţiale Europene (ESA). Sunt introduse peste 400 de baze de date în echipamentul de calcul (host) de la Frascati din Italia, inclusiv "Chemical Abstracts", COMPENDEX, INSPEC, NASA, "Science Citation Index" (Indexul citărilor din domeniul ştiinţei) şi PASCAL. ESANET deserveşte centrele de informare din Belgia, Danemarca, Franţa, Irlanda, Italia, Olanda, Spania, Suedia, Elveţia, Marea Britanie şi Germania.

Alte două reţele de informare on-line sunt în realitate reţele de cooperare internaţională prin aceea că naţiunile membre introduc fiecare un anumit număr de baze de date pe host-urile instalate la nivel naţional şi asigură accesul la aceste baze de date utilizatorilor din toate ţările care cooperează. Una din acestea, SCANNET, deserveşte centrele de informare din Danemarca, Finlanda, Norvegia şi Suedia. O reţea care deserveşte o comunitate mult mai mare de utilizatori - pe toţi membrii Uniunii Europene - este EURONET.

STN-International este o reţea de informare tehnică şi ştiinţifică înfiinţată în anul 1983 de către FIZ Karlsruhe (Centrul specializat pentru informarea ştiinţifică şi tehnică din Germania) şi CAS - Chemical Abstracts Service (SUA). JICST (Centrul de Informare pentru Ştiinţă şi Tehnologie din Japonia) a intrat în cooperare în anul 1986, ca un al treilea partener.

CAS - înfiinţat în 1907 - este o divizie a American Chemical Society şi are sarcina de a prelucra literatura mondială din domeniul chimiei şi ingineriei chimice şi pune la dispoziţie servicii corespunzătoare, cum ar fi baze de date on-line, cu informaţii chimice prin STN International. Ca operator al STN Service Center din Columbus/Ohio, CAS pune la dispoziţie şi alte baze de date ştiinţifice. JICST s-a înfiinţat, în 1957, ca o organizaţie centrală, cu sarcina de a achiziţona, prelucra şi difuza informaţii tehnico-ştiinţifice. Centrul exploatează servicii on-line JOIS (JICST Online Information System). Din 1986, JICST a devenit al treilea partener în STN International.

Cele trei centre STN sunt echipate cu hardware similar şi software uniform pentru comunicare şi regăsire. Bazele de date STN se implementează numai o dată (într-un singur loc). Pentru utilizator nu are importanţă dacă bazele de date STN sunt introduse în Europa, SUA sau Japonia; utilizatorul are acces la baza de date prin cel mai apropiat, din punct de vedere geografic, Centru de servicii STN

şi, deoarece fiecare centru prezintă o ofertă identică, utilizatorul plăteşte numai costurile legate de telecomunicaţii la centrul la care se înregistrează. Centrul,la care utilizatorul are acces asigură şi servicii offline, cum ar fi listingurile şi expedierea rezultatelor cercetării. De exemplu, un utilizator STN caută la centrul din Karlsruhe, într-o bază de date încărcată în SUA sau Japonia, după care printările offline, pe care le-a comandat, sunt listate automat şi livrate la Karlsruhe.

Factorii economici care influenţează dezvoltarea bazelor de date accesibile

Este poate util să analizăm câteva detalii ale costurilor serviciilor on-line. Unul dintre principalii vendori de servicii on-line este Bibliographic Retrieval Services, Inc. (BRS) - SUA, care oferă acces la diferite baze de date: Chemical Abstracts, MEDLARS, BIOSIS Previews, Psychological Abstracts, CAIN (agricultură), ERIC (domeniul educaţiei), NTIS (Serviciul naţional de informare tehnică), INSPEC (domeniul fizicii, electronicii şi ştiinţelor înrudite), Pollution Abstracts, Pharmaceutical News Index şi INFORM (domeniul activităţii economice). Un beneficiar al BRS poate avea prin urmare acces la oricare din aceste baze de date şi poate să comute cercetarea de la o bază de date la alta prin folosirea unui singur terminal.

Excluzându-se costul pentru timpul cercetătorului, costul total al unei cercetări desfăşurate în una din aceste baze de date prin intermediul BRS este suma costurilor următoarelor componente:

- Taxa BRS per ora de conectare. Aceasta este dependentă de timpul total de utilizare a serviciilor BRS de către beneficiar. Un beneficiar care foloseşte intens aceste servicii, folosind instalaţiile BRS timp de 80 de ore pe lună, poate plăti o sumă care nu este mai mare de 10 $ pentru fiecare oră cât este conectat la calculatorul BRS. Un beneficiar care nu foloseşte intens aceste servicii, folosind numai 5 ore pe lună, va plăti 25 $ per ora cât este conectat la calculator;
- Costul comunicaţiilor, care depinde de tarifele practicate de transportorii de date, de exemplu, TELNET;
- O redevenţă cerută de producătorul bazei de date. Aceasta variază destul de mult de la o bază de date la alta. Nu se percepe nici un fel de taxă pentru bazele de date ERIC, CAIN şi MEDLARS. Pentru baza de date "Chemical Abstracts Condensates", redevenţa percepută este de 4 $ per ora de conectare plus doi cenţi per citare;
- Dacă citările sunt tipărite (off-line), trimise prin poştă cercetătorului, se mai percepe o taxă per pagină tipărită;
- Costul de achiziţionare sau de închiriere a terminalului folosit pentru desfăşurarea cercetării bibliografice, acest cost fiind amortizat într-o anumită perioadă de timp.

Costul total al acestei cercetări este estimat la 9,33 $. Dacă se foloseşte o bază de date la care se percepe o redevenţă, de 20 $ per ora de conectare, costul cercetării menţionate mai sus va fi de aproximativ 17 $. Dar costul ambelor cercetări va fi redus dacă se măreşte volumul cercetărilor, deoarece în acest fel se reduc atât costurile de conectare per cercetare cât şi valoarea per cercetare pentru amortizarea echipamentului.

Serviciile on-line fac ca mari baze de date să fie accesibile multor organizaţii şi indivizi care nu îşi pot permite altfel un acces convenabil. Să considerăm cazul unei companii industriale pentru care chimia este un subiect de interes. Este probabil neeconomic pentru aceasta să se aboneze la baza de date "Chemical Abstracts" în varianta tipărită, care costă 20 000 $ anual. Dacă nivelul cererilor este de trei pe lună, "costul accesului" la baza de date tipărită va fi de ~500 $ per cercetare şi va fi mult mai economic să se recurgă la servicii on-line. Numai atunci când volumul cercetărilor din "Chemical Abstracts" se apropie de 750 pe an, costurile de investiţie în baza de date pentru varianta tipărită încep să se apropie de cheltuielile accesului on-line.

Cerinţe impuse specialiştilor în informare pentru accesarea on-line a bazelor de date

În legătură cu colecţiile de date care pot fi citite la maşină, specialistul în informare sau documentaristul are rolul unui mijlocitor între utilizatori şi o gamă largă de resurse de date şi bibliografii gestionate cu asistenţa calculatorului. Este clar că acest rol necesită o calificare oarecum nouă; aceşti specialişti trebuie:

- să cunoască bine ce se oferă în domeniul bazelor de date şi centrele care asigură servicii de informare prin consultarea acestor baze de date;

- să aleagă cea mai adecvată bază de date pentru satisfacerea oricărei nevoi de informare specifică, fie că este de tipul semnalării curente fie al cercetării retrospective;
- să poată evalua diferite baze de date concurente şi care se suprapun; să cunoască modul în care se obţine serviciul şi să fie capabil de a evalua şi a alege între diferiţii furnizori de astfel de servicii;
- să elaboreze strategii de cercetare şi profile de interes pentru utilizatori, să cerceteze colecţii de date într-un mod direct, interactiv, pentru un număr de baze de date diferite, care implică diferenţe de vocabular controlat şi logică de cercetare diferită;
- să cunoască un volum considerabil de date referitoare la tehnicile de indexare şi vocabulare (limbaje de indexare), ca şi referitoare la strategiile de cercetare, pentru a putea fi în stare de a exploata în mod eficient şi efectiv colecţiile de date citibile la maşină.
- să poată interacţiona cu succes cu beneficiarii pentru a determina natura precisă a nevoilor lor de informare.

Concluzii

Bazele de date on-line au îmbunătăţit mult accesibilitatea resurselor de informare şi au eliminat practic distanţele geografice ca o barieră în calea fluxului informaţional. În lumea comunicaţiilor electronice, mica bibliotecă poate avea acces la acelaşi număr de colecţii de date ca şi centrele mari de informare.

Cercetarea on-line este mai eficientă, mai rapidă şi mai completă decât o cercetare comparabilă a indexului tipărit. Unele tipuri de cercetări sunt posibile numai în varianta asistată de calculator deoarece acestea sunt prea complexe pentru a fi manipulate manual, prea mulţi termeni în prea multe combinaţii, sau implică folosirea punctelor de acces care există numai în colecţiile de date numerice dar nu şi în indexurile tipărite.

Creşterea într-un ritm foarte rapid a numărului bazelor de date citibile la maşină, cuplată cu dezvoltarea echipamentelor care fac ca aceste baze de date să fie larg accesibile, au creat o revoluţie în asigurarea serviciilor de informare. Peste 5000 de astfel de colecţii de date pot fi accesate on-line şi utilizate de la distanţă. Acestea se întind pe o gamă foarte largă, de la cele mai generale, care acoperă, de exemplu, domeniile medicinei şi chimiei până la cele foarte specializate, cum ar fi spre exemplu colecţiile de date asupra potenţialelor interatomice sau clădirilor înalte. Tipurile de informaţii accesibile on-line pot fi colecţii de date numerice, statistice, fizice şi chimice (aşa numitele "bănci de date"), colecţii de date strict bibliografice ("baze de date"), sau texte integrale ("baze de date full text").

Bibliografie

1. SYERS-DURAN, P., Technical Services Quarterly, nr. 1, 1990, p. 3
2. COLLINS, A.M.K., Health Libraries Review, 1987, nr. 4, p. 225
3. KATZ, W.A., Basic Information Sources, 1, 1987, p. 38

CONSTANTIN ȚURCANU

Inspecții internaționale în industria chimică

The paper presents the practical aspects of the main verification activity provided under the Chemical Weapons Convention: on-site inspections to chemical facilities.

În articolul referitor la activitățile neinterzise, *Convenția privind interzicerea armelor chimice* prevede obligația statelor părți de a supune substanțele menționate în *Listele 1, 2* și *3*, precum și instalațiile de producere a acestora, verificărilor prin inspecții la fața locului. Unor eventuale verificări prin inspecții la fața locului sunt supuse și "alte instalații de producție chimică", și anume acele instalații care produc substanțe organice definite.

Obiectivul general al inspecțiilor internaționale la instalațiile din industria chimică este de a verifica dacă activitățile desfășurate sunt în conformitate cu obligațiile asumate de statul respectiv prin *Convenție* și dacă informațiile furnizate în declarații sunt corecte.

Obiectivul special al acestor inspecții este de a verifica absența oricărei substanțe din *Lista 1*, și mai ales faptul că astfel de substanțe nu sunt produse în mod expres. În cazul instalațiilor care produc, prelucrează sau consumă substanțe din *Lista 2*, se mai urmărește dacă nivelurile declarate ale acestor activități sunt cele reale și dacă substanțele din *Lista 2* nu sunt deturnate spre activități interzise de *Convenție*.

Nu toate instalațiile declarate vor fi supuse verificărilor prin inspecții internaționale. Astfel, dintre instalațiile menționate în legătură cu *Lista 2*, vor fi inspectate numai acelea care depășesc "pragurile de inspecție", care sunt cu un ordin de mărime mai mari decât "pragurile de declarare", respectiv:

- 10 kg/an pentru BZ (*o*-clorobenzalmalononitril);
- 1 t/an pentru amiton și PFIB;
- 10 t/an pentru precursorii din partea B a listei.

În cazul instalațiilor menționate în legătură cu *Lista 3*, sunt declarabile platformele care cuprind una sau mai multe instalații ce au produs în anul precedent, sau își propun să producă în anul următor mai mult de 30 t dintr-o substanță din listă, dar sunt supuse inspecțiilor numai acele platforme a căror producție totală,

Dr. ing. CONSTANTIN ȚURCANU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

realizată sau planificată, pentru o substanță din *Lista 3*, depășește cu 200 t/an pragul de declarare de 30 t.

În sfârșit, sunt supuse eventualelor verificări prin inspecții alte platforme chimice care fie au produs în cursul anului precedent mai mult de 200 t (global) de substanțe organice definite, fie cuprind una sau mai multe instalații care au produs, în același interval de timp, mai mult de 200 t dintr-o substanță organică definită, necuprinsă în *Liste*, care conține elementele fosfor, sulf sau fluor ("substanță PSF"). Reamintim că pragul de declarare pentru substanțele PSF este de 30 t/an.

Inspecții inițiale și de rutină

Prima inspecție efectuată de către o echipă de inspectori internaționali la o platformă se numește inspecție inițială. Platformele în legătură cu substanțele din *Listele 2* și *3*, care se încadrează în criteriile menționate mai sus, vor primi o inspecție inițială în decursul primilor trei ani după intrarea în vigoare a *Convenției*. Cu ocazia inspecției inițiale se va întocmi și proiectul acordului de instalație. Platformele care produc substanțe organice definite, inclusiv substanțe PSF, vor primi inspecția inițială începând cu al patrulea an de la intrarea în vigoare a *Convenției*. În cazul producătorilor de substanțe din *Lista* 3 și de substanțe organice definite, platformele inspectate vor fi selectate în mod aleatoriu, conform unei planificări elaborate de Secretariatul Tehnic al OIAC pe baza criteriilor definite în *Convenție*.

La alegerea platformelor pentru inspecțiile de rutină care vor urma inspecției inițiale și la stabilirea frecvenței acestora, Secretariatul tehnic va ține seama de riscul pe îl reprezintă substanțele respective pentru obiectivul *Convenției*, de caracteristicile platformei și de natura activităților care se desfășoară acolo, precum și de prevederile acordului de instalație și de rezultatele inspecțiilor anterioare.

Numărul de inspecții pe care le poate primi o platformă din industria chimică este limitat la două pe an.

Inspecții la cerere și anchete în cazuri de pretinsă folosire a armelor chimice

Convenția privind interzicerea armelor chimice este primul tratat internațional care prevede o procedură pentru clarificarea situațiilor care pot fi considerate ambigue sau care ar putea da naștere la îngrijorări privind posibila nerespectare a tratatului de către un stat parte la *Convenție*. Dacă situația nu poate fi clarificată pe cale amiabilă, orice stat parte are dreptul să solicite o inspecție la fața locului ("inspecție la cerere"), având ca unic scop clarificarea și rezolvarea oricăror probleme privind posibila nerespectare a prevederilor *Convenției*. Solicitarea se poate referi la orice instalație sau amplasament de pe teritoriul statului parte în cauză.

De asemenea, un stat care consideră că împotriva sa au fost folosite arme chimice sau substanțe destinate combaterii dezordinilor publice, sau care se consideră amenințat de activitățile unui alt stat, activități care sunt interzise statelor părți la *Convenție*, poate solicita și primi ajutor și protecție împotriva acestor amenințări. În asemenea cazuri, OIAC va declanșa imediat o anchetă și va trimite la fața locului o echipă de inspecție.

Desfășurarea acestor categorii de inspecții prezintă anumite particularități, care le deosebesc de inspecțiile de rutină, dar pe care nu le vom prezenta aici.

Echipe de inspecție internațională

Toate categoriile de inspecții internaționale se execută de echipe de inspecție, formate din inspectori și asistenți de inspecție - funcționari ai Secretariatului Tehnic, experți în inginerie chimică, tehnologie chimică, analize chimice și alte specialități. Inspectorii și asistenții de inspecție care urmează să efectueze inspecții într-o anumită țară sunt desemnați de OIAC și acceptați nominal de statul inspectat.

Inspectorilor și asistenților de inspecție le sunt acordate o serie de privilegii și imunități. Astfel, membrii echipei de inspecție se bucură de inviolabilitatea și imunitatea acordate personalului diplomatic. Inviolabilitatea se extinde și asupra reședințelor, birourilor de lucru, documentelor, corespondenței, echipamentului adus de echipa de inspecție, precum și asupra probelor prelevate în cursul inspecției. Totodată, membrilor echipei de inspecție li se acordă scutiri de impozite și taxe, precum și facilități de schimb valutar.

Echipa de inspecție are dreptul la acces nestânjenit la obiectivul inspecției, cu respectarea prevederilor *Convenției*, a celor din acordul de instalație și a procedurilor prevăzute în Manualul de inspecții elaborat de OIAC. Fiecare

inspecție se desfășoară în baza unui mandat emis de directorul general al Secretariatului Tehnic OIAC.

Echipa de însoțire

Statul inspectat trebuie să asigure intrarea neîntârziată a echipei de inspecție pe teritoriul său și, prin intermediul unei echipe de însoțire, să facă tot posibilul pentru a asigura desfășurarea în condiții optime a inspecției, în tot intervalul dintre sosirea echipei de inspecție și plecarea acesteia din țară.

Conform proiectului legii de aplicare pe plan național a *Convenției*, echipele de însoțire vor fi formate din reprezentanți ai autorității naționale (ANCESIAC), ai obiectivului inspectat și, după caz, ai autorităților publice implicate.

Pe tot parcursul desfășurării inspecției, echipa de însoțire asigură respectarea obligațiilor și exercitarea drepturilor care revin statului inspectat în conformitate cu prevederile *Convenției*. Obligațiile și drepturile societăților comerciale în cadrul inspecțiilor internaționale sunt prezentate în articolul următor.

Desfășurarea inspecțiilor

Secretariatul Tehnic al OIAC va planifica inspecțiile de așa manieră, încât statele inspectate să nu poată să prevadă data sau locul unde acestea urmează să se desfășoare. Autoritatea națională va fi anunțată despre sosirea unei echipe de inspecție cu puțin timp înainte, preavizul minim - ca și durata inspecției - fiind în funcție de natura obiectivului inspecției. Astfel, pentru instalații care produc substanțe din *Lista 2*, inspecțiile vor fi notificate cu 48 de ore înainte de sosirea echipei de inspecție și nu vor dura mai mult de 96 de ore; pentru instalațiile care produc substanțe din *Lista 3* și substanțe organice definite, preavizul va fi de minimum 120 de ore, iar durata inspecției de maximum 24 de ore; în toate cazurile, durata inspecției poate fi prelungită prin acordul părților.

Desfășurarea unei inspecții cuprinde următoarele etape importante:

- sosirea echipei de inspecție la punctul de trecere a frontierei și primirea acesteia de către echipa de însoțire;
- transportul echipei de inspecție și a echipamentului acesteia la obiectivul de inspectat;
- activități de verificare la obiectiv;
- transportul la punctul de trecere a frontierei și plecarea echipei de inspecție.

La sosirea echipei de inspecție, reprezentanții echipei de însoțire verifică identitatea membrilor acesteia, mandatul de inspecție și echipamentul de inspecție. Echipamentul trebuie să corespundă listei cu echipamentul de inspecție aprobat de OIAC, precum și scopului inspecției definit în mandat. De asemenea, echipamentul adus de echipa de inspecție trebuie să fie însoțit de documente care să ateste că acesta a fost verificat, etalonat și sigilat de OIAC. Echipamentul găsit necorespunzător va rămâne în custodie, sigilat, la punctul de trecere a frontierei.

Echipa de însoțire trebuie să asigure ajungerea inspectorilor la obiectivul inspecției în maximum 12 ore de la sosirea echipei de inspecție la punctul de trecere a frontierei.

După sosirea la platforma inspectată, echipa de însoțire va susține, prin reprezentantul platformei, un instructaj ("briefing") preliminar care va cuprinde:

- date privind platforma;
- delimitarea zonei și relația cu celelalte instalații;
- destinația instalației și descrierea procesului tehnologic;
- destinația produselor, pe beneficiari, consum propriu și export;
- reguli de protecție și tehnica securității, marcaje de securitate;
- zonele sensibile sau periculoase unde se impune prudență specială;
- probleme administrative și logistice privind desfășurarea inspecției.

Este recomandabil ca instructajul să se termine cu un tur al instalației. Durata instructajului trebuie să fie cât mai redusă, neputând în nici un caz să depășească 3 ore.

După definitivarea planului de inspecție, se va trece la verificarea propriu zisă, atât pe teren cât și pe bază de documente.

Inspectorii hotărăsc asupra obiectivelor concrete ale inspecției. Acestea pot cuprinde:

- zonele de recepție și depozitare și manipulare a materiilor prime;
- conductele de alimentare cu reactanți a vaselor de reacție, inclusiv ventile, pompe, debitmetre și alte echipamente asociate;
- vasele de reacție și echipamentele

auxiliare;

- conductele de transfer al produselor finite la instalațiile de depozitare;
- echipamentele de comandă și control asociate fluxului tehnologic;
- echipamentele și zonele unde se manipulează deșeurile și efluenții.

Echipa de inspecție își va respecta cu strictețe mandatul de inspecție emis de directorul general al Secretariatului Tehnic OIAC și se va abține de la orice activități care depășesc acest mandat.

Activitățile echipei de inspecție vor fi planificate astfel încât să asigure îndeplinirea la timp și eficientă a mandatului, creând cât mai puține incoveniente statului inspectat sau perturbări instalațiilor inspectate. Echipa de inspecție va evita stânjenirea sau întârzierea funcționării instalațiilor, precum și afectarea siguranței acestora. În mod expres, este interzis inspectorilor să manevreze instalațiile. Dacă se consideră că, pentru îndeplinirea mandatului lor, este necesar să se execute anumite operațiuni tehnologice, inspectorii vor solicita ca acestea să fie executate de personalul instalației respective.

În exercitarea atribuțiilor lor, inspectorii vor respecta regulile de securitate în vigoare la obiectivul inspectat, inclusiv regulile de protecție a muncii.

Pe perioada cât se află în țară, inspectorii vor avea dreptul să folosească echipamentul propriu de telecomunicații și să ceară părții inspectate acces la alte mijloace de telecomunicații.

De asemenea, inspectorii vor avea dreptul:

- să discute cu personalul instalațiilor inspectate, în prezența reprezentanților echipei de însoțire, în scopul de a stabili anumite fapte relevante. În acest caz, ei vor solicita numai informații și date care le sunt necesare pentru desfășurarea inspecției;
- să examineze documentații și evidențe pe care le consideră relevante pentru îndeplinirea misiunii;
- să ceară să se execute fotografii de către reprezentanții echipei de însoțire sau ai instalației inspectate. Fotografiile vor fi executate în dublu exemplar și fiecare dintre părți va reține câte un exemplar din fiecare fotografie;
- să solicite și să primească explicații pentru clarificarea oricăror ambiguități care ar apare pe parcursul inspecției;
- să ceară ca membrii echipei de însoțire sau ai obiectivului inspectat să preleveze probe, cu unicul scop de a verifica absența unor substanțe cuprinse în *Liste*, nedeclarate. Probele vor fi analizate, în măsura posibilului, la fața locului, fie cu aparatura din dotarea echipei de inspecție, fie în laboratoarele existente pe platformă. Dacă este necesar, echipa de inspecție poate transfera probele pentru a fi analizate în laboratoare acreditate de OIAC. În toate cazurile, se vor preleva probe duble, iar partea inspectată va reține una din probe.

La terminarea verificărilor, echipa de inspecție se va întâlni cu echipa de însoțire și cu reprezentanții obiectivului inspectat, pentru a trece în revistă constatările preliminare și pentru a clarifica orice ambiguități. Constatările preliminare vor fi prezentate în scris, însoțite de o listă a probelor prelevate și a altor materiale ce urmează să fie scoase din obiectiv, precum și de cópii după datelor și informațiilor scrise culese pe parcursul inspecției. Documentul va fi semnat de șeful echipei de inspecție și va fi contrasemnat de luare la cunoștință de șeful echipei de însoțire.

Această ședință se va termina în cel mult 24 de ore de la terminarea inspecției.

După îndeplinirea acestor proceduri, echipa de inspecție va fi transportată la punctul de trecere a frontierei și va părăsi cât mai repede teritoriul țării.

Urmările inspecțiilor

Echipa de inspecție va elabora, în termen de 10 zile după inspecție, un raport final, faptic, cu privire la activitățile desfășurate și la constatările făcute. Raportul, care va fi confidențial, va cuprinde și aprecieri privind modul de cooperare al reprezentanților statului și obiectivului inspectat. Raportul va fi înaintat imediat statului parte inspectat, care va putea face observații cu privire la constatările echipei de inspecție.

Raportul final, având anexate observațiile făcute de statul inspectat, va fi înaintat directorului general al Secretariatului Tehnic, care va putea să ceară clarificări suplimentare. În cazul în care raportul final conține fapte de natură să sugereze că obligațiile asumate prin *Convenție* nu au fost res-pectate, directorul general va informa imediat Consiliul Executiv al OIAC.

Scurte comunicări

MARIA APOSTOLESCU, ŞTEFAN IVĂŞCAN, FLORIN BANDRABUR, NICOLAE APOSTOLESCU

Cercetări privind obţinerea carbonatului de litiu pur

În această lucrare se propune un procedeu de obţinere a carbonatului de litiu pur, pornind de la bromură de litiu.

Metodele cunoscute de obţinere a carbonatului de litiu sunt cele de dublu schimb dintre clorura de litiu şi carbonat alcalin (sodiu sau potasiu), dintre sulfat de litiu şi carbonat de amoniu, sau direct din minereuri [1,2].

Pentru cercetarea de faţă s-au folosit bromura de litiu tehnică şi carbonat de sodiu de diferite calităţi (soda calcinată calitatea I, soda calcinată extra şi carbonatul p.a.).

Partea experimentală

Peste soluţia de bromură de litiu, de concentraţie 10%, se adaugă treptat, sub agitare, soluţia de carbonat de sodiu de concentraţie 32-34%. Agitarea se mai continuă încă circa 5 minute după amestecarea soluţiilor. Se foloseşte un exces de maxim 1% carbonat. Soluţiile reactante au temperatura de 40-50°C. Faza solidă formată se filtrează la vid şi se spală repede, prin repulpare de câteva ori, cu volume bine determinate de apă caldă, cu temperatura de 60-70°C [3]. În final produsul se usucă în etuvă, sub 100°C.

Compoziţia chimică a carbonatului de litiu obţinut este dependentă de cea a materiilor prime [5] şi de numărul de spălări. În tabelul 1 se prezintă compoziţia chimică a bromurii de litiu tehnică folosită, cât şi a sortimentelor de carbonat de sodiu.

Tabelul 1
COMPOZIŢIA MATERIILOR PRIME

Materia primă	Component de bază minim, %	Cl^-, % maxim	Fe^{3+}, %	SO_4^{2-}, %	Insolubile, %	Metale grele (Pb),%	As, %
Soda cal. I	Na_2CO_3 98	0,7	0,01	–	0,15	lipsă	lipsă
Soda extra	99	0,3	0,002	–	0,15	lipsă	lipsă
Na_2CO_3 p.a.	99,8	0,002	0,0003	0,006	0,01	0,0005	0,00005
LiBr teh.	> 96	0,2	1 ppm	< 0,02	0,5	lipsă	lipsă

Pentru a se obţine o compoziţie chimică care să-i permită încadrarea în "produs pur", carbonatul de litiu a fost spălat de mai multe ori, fapt ce a determinat ca randamentul de obţinere să scadă. În tabelul 2 sunt prezentate aceste corelaţii.

Analiza compoziţiei chimice a carbonatului de litiu pur s-a făcut şi respectând normele impuse de Farmacopeea Română [4]. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 3, alături de a probelor de referinţă.

Prof. dr. ing. MARIA APOSTOLESCU, prof. dr. ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, conf. dr. ing. FLORIN BANDRABUR, ing. chim. NICOLAE APOSTOLESCU, Universitatea Tehnică, "Gh. Asachi", Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 2

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI CABONATULUI DE LITIU DE CONDIȚIILE DE OBȚINERE

Nr. crt.	Condiții de lucru		Randament, %	Compoziția chimică a Li_2CO_2 pur, %						
	calitatea carbonatului de sodiu	nr. repulpări		Li_2CO_3 minim	Na^+	$(Cl^- + Br^-)$	SO_4^{2-}	As	Fe	metale grele (Pb)
1	p.a.	2	73	99,1	0,22	0,021	0,0002	lipsă	0,0001	lipsă
2	sodă calcinată extra	3	65	98,9	0,15	0,02	0,001	lipsă	0,0005	lipsă
3	sodă calcinată calitatea I	4	51	99	0,15	0,018	0,001	lipsă	0,005	lipsă

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CARBONATULUI DE LITIU PUR

Componenți / Proba	Li_2CO_3 pur obținut	Li_2CO_3 p.a. Carlo Elba	Li_2CO_3 pur MATPUR
Li_2CO_3 minim %	> 99,1	99,1	> 99
insolubile în HCl, %	0,005	0,01	0,05
Na^+, %	0,21	0,5	0,32
Ca^{2+}, %	lipsă	0,03	0,02
Mg^{2+}, Ba, %	lipsă	0,02	–
Cl^-, %	0,001	0,005	0,015
Br^-, %	0,02	–	–
SO_4^{2-}, %	0,0002	0,15	0,06
Fe (Fe_2O_3), %	0,0001	0,002	0,008
metale grele (Pb), %	lipsă	0,002	0,009
alte metale	lipsă	–	Mn = 0,001 Cr = 0,002 Ni = 0,003
As, %	lipsă	–	lipsă

Produsul carbonat de litiu obținut se prezintă ca o pulbere fină, albă, fără miros și cu gust slab leșietic.

Concluzii

1. Se propune o nouă metodă de obținere a carbonatului de litiu pur, folosind produse ușor accesibile.

2. Din analiza datelor din tabelul 3, rezultă că produsul obținut se încadrează în categoria "produse chimice pure".

3. Produsul, Li_2CO_3 pur, obținut, poate fi folosit și ca "produs farmaceutic". De altfel s-au efectuat testări în acest sens, în terapia unor boli de nervi. Rezultatele au fost foarte bune, probabil, datorită acțiunii cumulative a bromului și a litiului.

Bibliografie

1. NEAGOIE, D., Tratat de chimie anorganică, I și II, Ed. Tehnică, București, 1972
2. PASCAL, P., Nouveau traité de chimie minerale, Paris, Masson, 1956-1964
3. *** - Spravocinic po rastvorimosti, I și III, Gosuimizdat, 1952, Mosova
4. *** - Farmacopeea Română, ediția IX - 1976, București, p. 436
5. *** - STAS 99-76, Soda Calcinată

Intrat în redacție: 21.XII.1994

Compuşi eterici - VII

Realizarea structurilor eterice constituie o parte de foarte mare importanţă pentru realizarea structurii biosistemelor. Cu toate acestea biochimia clasică nu dedică acestui subiect un interes deosebit. Din această perspectivă prezentarea posibilelor căi de formare a unor anumite clase de compuşi eterici ar putea să se dovedească deosebit de interesantă. În acest sens incursiunea în biochimia derivaţilor furanici este un studiu model dintre cele mai productive sub raportul identificării căilor metabolice care, în decursul evoluţiei s-au angajat în sinteza acestor compuşi. Desigur, aşa cum am mai spus şi cu alte prilejuri şi aşa cum exemplele au arătat-o atunci, primul termen al unei serii concentrează în sine quasitotalitatea posibilităţilor termenilor seriei, aceştia urmând să detalieze în mod concret câte un aspect particular, pe fondul menţinerii unei latenţe a proprietăţilor generale ale seriei. Din acest punct de vedere prezentarea compuşilor furanici impune recursul la un minimum de clasificare prin care tendinţele biochimice ale sintezei lor să fie mai uşor înţelese şi interpretate (în special în sensul corelării lor cu procesul evoluţiei biosferei). O asemenea încercare de clasificare este făcută în mod parţial, unidirecţional, în figura 1. Compuşii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor: (I)-furanul; (II)-benzfuranul; (III)-dibenzfuranul; (IV)-un dibenzfuran cu structură *p*-chinometanică; (V)-un benzfuran spiranic (de asemeni cu structură *p*-chinometanică); (VI)-acidul panaric (din lichenul Brocynca membranacea); (VII)-acidul didimic (din lichenii genului Cladonia); (VIII)-acidul porfirilic (din lichenii genului Haemmatoma); (IX)-streptilisina (din lichenii genului Cladonia); (X)-rodomirtoxina (din Rodomyrtus Macrocarpa); (XI)-acidul usnic (din foarte mulţi licheni) şi (XII)-acidul pirolichenic (din lichenul Pertusa amara). Aşa cum se poate observa, în figura 1 compuşii sunt separaţi în două zone printr-o linie punctată. Aceasta marchează limita dintre tipurile structurale teoretice, plasate în partea superioară a schemei şi cele reale, plasate în partea inferioară a schemei şi având în fapt valoare ilustrativă pentru cele trei sisteme furanice triciclice, i.e. compuşii (III), (IV) şi (V). În prima linie a zonei superioare se găsesc furanul şi benzfuranul despre care, aşa cum arătam în [1], sunt rezultate ale metabolismului izoprenic. Dacă în cazul furanului formarea sa mai este posibilă şi pe alte căi, pe care le vom prezenta ulterior, în cazul benzfuranului, deşi compus aromatic, formarea sa (în zona furanică) este rezultatul numai al unui proces care aparţine în mod evident metabolismului izoprenic, deşi în mod, cel puţin teoretic, şi o altă cale de sinteză ar fi fost posibilă (dacă ţinea seama de sugestia scindării hidrolitice a nucleului furanic). Menţinerea acestor variante de sinteză (mai ales în cazul benzfuranului) constituie un act de alegere şi reprezintă un proces evolutiv cert. În privinţa compuşilor dibenzfuranici (de oricare tip ar fi aceia) trebuie să admitem însă că apartenenţa la metabolismul izoprenic nu mai este posibilă cu oricâtă imaginaţie şi bunăvoinţă s-ar pune problema în favoarea acestei ipoteze. Suntem în faţa unei cu totul alte situaţii metabolice, structura furanică având acum o cu totul altă origine. Cel puţin din punctul de vedere al originii precursorilor, în această situaţie, sinteza se plasează în mod clar în domeniul metabolismului acetogeninic [2]. Din acest punct de vedere al sintezei unităţilor componente se poate afirma, fără nici un risc de a greşi, că procesul este o biodimerizare iar rezultatul său dibenzfuranii respectivi sunt de fapt nişte biodimeri. Dacă se va considera originea taxonomică a acestor compuşi, anumite particularităţi ale procesului de sinteză vor putea fi explicate într-un mod rezonabil. Astfel, dacă se va face referire la legătura eterică prin care dintr-un derivat bifenilic se formează un derivat dibenzfuranic, se va putea corela acest fapt cu sinteze, tot în licheni, a unei alte clase de compuşi (depsidonele) în care legătura C-C dintre cele două nuclee aromatice este înlocuită prin legătura esterică (-COO-). Acest fapt sugerează (ca şi în cazul depsidonelor) formarea legăturii eterice Ar-O-Ar printr-un proces de eliminare de apă între două grupe -OH fenolice. În această privinţă o menţiune specială trebuie făcută asupra unei alte posibile căi de formare a acestui tip de legătură eterică (Ar-O-Ar) chiar în cadrul unui asemenea metabolism dehidrogenat (al taninurilor). Este vorba de formarea dehidrogenantă a legăturii în cauză printr-un proces de tipul: Ar-OH+Ar-H->Ar-O-Ar+2H, proces binecunoscut şi care se bucură de o recunoaştere absolută în literatura consacrată acestui subiect [3]. Menţionarea acestei posibilităţi a fost făcută pentru a sublinia faptul că s-a renunţat la ea (deşi era mai mult decât accesibilă) în virtutea unui proces de alegere adică a unui proces autentic de opţiune din partea biosistemului sintetizator. Acest refuz în condiţiile în care legătura Ar-Ar se realizează tocmai printr-un asemenea proces dehidrogenant (şi încă prin excluderea ciclizării esterificante, cum se întâmplă în cazul depsidonelor) demonstrează o secvenţialitate de reacţii de sinteză dirijată activ iar nu una lăsată la discreţie condiţiei generale de reacţie (dehidrogenante). Formarea unei asemenea structuri ciclice (furanice) este în cazul de faţă rezultatul unei evoluţii, a unei căutări şi din acest punct de vedere ideea apariţiei accidentale a acestor compuşi (care din consideraţii de corectitudine a demonstraţiei nu trebuie exclusă) nu rezistă unei observaţii extrem de simple: în cazul de faţă formarea structurii furanice este rezultatul nu al unui proces

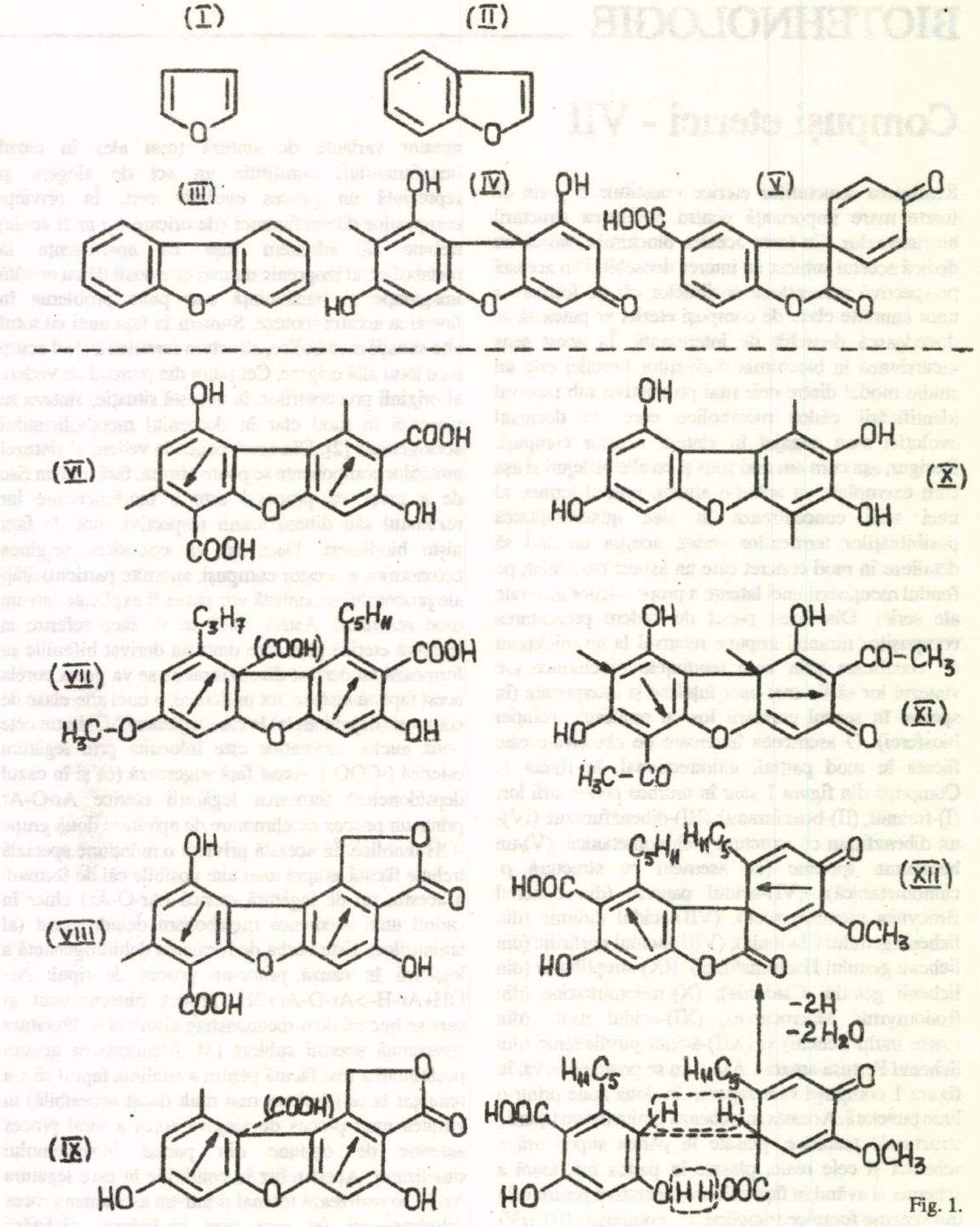


Fig. 1.

(care, în fond, s-ar putea produce şi întâmplător), ci a două procese (o dehidrogenare şi o deshidratare care se fereşte să fie înlocuită tot de o dehidrogenare, în timp ce deshidratarea evită, la rândul ei, un proces de esterificare). Considerând cele de mai sus se poate afirma în mod corect că formarea dibenzfuranilor este un proces care nu aparţine metabolismului izoprenic ci metabolismului taninurilor în care intră pe calea sintezei acetogeninice. Examinarea structurilor compuşilor prezentaţi va permite surprinderea unor aspecte interesante ale mecanismului acestor sinteze. Aşa cum se menţiona mai sus compuşii prezentaţi sunt de fapt biodimeri în ale căror structuri inelul furanic este flancat de cei doi monomeri pe care îi leagă prin cele două legături (Ar-Ar şi Ar-O-Ar). Am putea spune, pentru a respecta adevărul, că elementele materiale ale ciclului furanic aparţin mai curând monomerilor decât inelului furanic, cea mai evidentă structură materială a acestui inel fiind legătura eterică (moştenind şi ea atomul de oxigen de la cei doi monomeri, încât statistic s-ar putea spune că fiecare monomer donează acestei structuri 1/2 din

atomul de O). Pentru a putea fi înțeles mai bine mecanismul acestor sinteze și mai ales pentru a evidenția mai sugestiv mecanismul acetogeninic al formării monomerilor care prin dimerizare formează structurile dibenzfuranice, în figura 1, în cazul acestor compuși, mai puțin al compusului (X), s-a procedat la marcarea prin săgeți (interioare ciclului aromatic) a legăturii de închidere a ciclului în procesul condensării acetogeninice. Acest fel de notație prezintă avantajul de a permite o mai judicioasă și mult mai logică înțelegere a tipurilor de simetrie a dimerizării. Pentru compusul (X) am renunțat la acest sistem deoarece aplicarea sa ar necesita comentarii mult mai ample și o analiză pe care de fapt am făcut-o în altă parte. În plus, elementul din partea stângă, prin simetria sa, introduce un factor de irelevanță și de asemenea nu este nici cea mai bună ilustrare a sintezei acetogeninice, originea acestei unități floroglucinice putând fi egal de bine și glucidică (ceea ce în contextul metabolismului taninurilor constituie un element absolut natural). Ceea ce putea afirma din examinarea structurilor prezentate este faptul că în cazul compușilor (VI), (VIII), (IX) și (XI) este vorba despre homobiodimeri, cele două unități componente fiind în fapt identice, mai puțin compusul (IX) pentru care, la fel ca și pentru compusul (VII) am adăugat în paranteză gruparea eliminată și am figurat cu o linie punctată legătura ei cu restul moleculei. Este vorba de cazul eliminării grupării -COOH, proces de o mare valoare pentru subiectul în discuție. În acest sens recursul la structura depsidonelor ne va produce revelația caracterului interdictiv al acestei decarboxilări (căci legarea reducătoare nu Ar-Ar ci Ar-COO-Ar, prin grupa -COOH, ar fi condus la o structură tipic depsidonică). Menținerea grupării -COOH (care de regulă este plasată în poziția *para* față de gruparea -OH fenolică, în virtutea mecanismului acetogeninic de formare a compusului) ar fi fost de natură să imprime formării compusului furanic o structură tot triciclică însă una spiranică în care ca și în cazul compusului (XII), să apară o zonă structurală *p*-chino-metanică. Din punctul de vedere al felului în care se produce cuplajul celor două unități monomerice se poate constata existența mai multor sisteme, așa cum se poate pune în evidență după pozițiile săgeților interioare de sinteză acetogeninică. În acest sens este posibil să se constate pentru compușii (VI) și (VIII) o schemă de condensare antiparalelă, cu poziții paralele ale celor două săgeți dar având orientări reciproc opuse. Este foarte posibil ca acest model comun să constituie exprimarea în plan metabolic a înrudirii celor două genuri de licheni și poate chiar dovada (una dintre dovezile posibile) unei ascendențe comune a lor, după cum este de asemenea posibil ca acest fapt să exprime și un fenomen de convergență metabolică. Personal înclin totuși pentru prima interpretare a fenomenului ținând cont de faptul că principiul structurilor antiparalele este mai curând un principiu fundamental de la care se pornește evoluția biomoleculelor decât un rezultat al evoluției căilor de sinteză ale acestora. În cazul concret considerat mai sus, valoarea ca element de echilibru a acestui principiu ar putea fi ilustrată prin efectul conservativ al aplicării acestui principiu în raport cu gruparea -COOH a celei de a doua unități monomerice. Prin acest amplasament antiparalel gruparea -COOH este, poziționat vorbind, scoasă din concurență pentru realizarea legăturii Ar-Ar care, așa cum se poate constata, o condamnă la eliminare. Pentru compușii (VII) și (IX) se constată, din acest punct de vedere o schemă inversă de cuplaj, adică schema cuplajului paralel, cele două săgeți având orientarea, de asemenea, paralelă și sensuri identice de această dată. Ca și în cazul anterior există și în acest caz o certă implicare de taxonomie biochimică a acestui fapt, cei doi compuși cu structuri comune aparținând aceluiași gen (i.e. Cladonia). Ceva mai mult în ambele situații structurarea paralelă a determinat eliminarea grupei -COOH pentru a permite stabilirea legăturii bifenilice Ar-Ar (care datorită acestei eliminări devine, strict vorbind, Ar-Ar). Atragem atenția asupra faptului că este vorba despre o regulă și nu despre o coincidență deoarece compușii în cauză, (VII) și (IX), sunt compuși care prezintă între ei anumite diferențe nu tocmai neînsemnate. Astfel, compusul (VII) este remarcabil și din acest punct de vedere este mai mult decât o fosilă biochimică, este una dintre acele curiozități care nu pot fi considerate drept lusus naturae deoarece în cazul său ciudățenia structurii are până la un anumit punct o explicație absolut logică. Astfel, dacă se va considera o structură a unității din stânga a compusului (VII) în care gruparea fenolică nu este metilată, iar gruparea -COOH nu este eliminată (deci considerând cei doi monomeri înaintea stabilirii celor două legături furanizante) se va constata că în structura acestui compus au fost legați furanic doi termeni consecutivi ai aceleiași serii omoloage de sinteză acetogeninică, de parcă aceștia ar fi intrat în procesul dimerizării imediat după ce ar fi scăpat din cel al sintezei acetogeninice. De asemenea, în legătură cu acest compus, un lucru deosebit de important îl constituie existența metilării grupei -OH fenolice, proces pe care îl considerăm a fi având o dublă valoare interdictivă. Un prim sens interdictiv ar fi cel menționat anterior, prin care se previne migrarea prototropă transanulară a atomului de hidrogen al grupei -OH fenolice la atomul de carbon al ciclului aromatic la care este fixată gruparea -COOH. O asemenea izomerizare din motive care pentru moment ne scapă, este permisă, așa cum reiese din structura compusului (XI) numai părții drepte a biodimerului (unde procesul eliminării grupei -COOH nici nu pare să mai fie obligatoriu). Cel de al doilea sens interdictiv al procesului metilant este din fericire mult mai accesibil înțelegerii noastre. Am putea spune chiar că această metilare interdictivă este o cheie de sens a unei eventuale continuări a procesului de bioploicondensare (așa cum, într-un

anumit fel, cazul acidului teleforic dovedeşte că ar exista o anumită tendinţă). Cu alte cuvinte, dacă o nouă unitate de felul celor două de până acum (să zicem, mergând pe linia aceluiaşi capriciu natural cea cu un radical $-C_7H_{15}$) ar urma să se lege printr-o nouă structură furanică la acest biodimer (şi bineînţeles prin acelaşi tip de legături) singura posibilitate ar fi ca această legare să se facă în partea dreaptă a moleculei unde gruparea -OH fenolică ar permite formarea legăturii eterice Ar-O-Ar (în timp ce în stânga structura $-OCH_3$ ar interzice procesul), iar gruparea -COOH nu ar constitui o piedică în calea formării legăturii bifenilice Ar-O-Ar (aşa cum nu a constituit nici în cazul formării biodimerului). În fine, tot cu referire la datele taxonomice, şi de fapt valorificând anumite elemente de taxonomie biochimică, va trebui să considerăm eventualitatea acestei trimerizări nu doar ca pe o ipoteză teoretică de lucru ci ca pe un element concret de context metabolic. Acest fapt are semnificaţia unei anumite repetabilităţi a acestei manevre de metilare interdictivă. Este vorba de existenţa tot la licheni, a acestei manevre, atunci când la realizarea structurilor depsidice se agregă câte trei unităţi monomerice exact în sensul şi felul considerat mai sus. Singura diferenţă rămâne legarea acolo prin grupa esterică -COO- care în cazul de faţă este exclusă prin decarboxilare (un proces altfel extrem de frecvent în cazul stabilirii structurilor finale ale compuşilor formaţi pe calea sintezei acetogeninice). În privinţa compusului (IX) am putea spune că el reprezintă în raport cu compusul (VII), din punct de vedere al procesului de sinteză acetogeninică etapa de început, radicalul alifatic având valoarea 1 (seria fiind C_1, C_3, C_5, C_7 ...). Structurarea acestui compus impune câteva observaţii exploatabile din punctul de vedere al taxonomiei biochimice. O primă observaţie ar fi aceea că dacă nu am considera procesul decarboxilativ (şi nici pe cel oxidativ care face posibilă închiderea ciclului lactonic) compuşii (VII), (VI) şi (IX) pot fi priviţi ca biodimerii unui monomer comun: acidul 2,4-dihidroxi-6-metil-benzoic, un compus care constituie limita minimă a procesului policondensării după modelul structural furanizant. În raport cu această constatare apare ca evident faptul că lichenul Brocynea membranacea, i.e. compusul (VI), ocupă cea mai de jos poziţie, în sensul că el realizează biodimerizarea monomerului exact în forma în care aceasta rezultă din sinteza acetogeninică fără a-l transforma în nici un fel şi practicând modelul cel mai conservativ (antiparalel) care nu obligă la nici o modificare în decursul sintezei de biodimerizare furanizantă. În schimb, în cazul genului Haemmatoma, i.e. compusul (VIII), se constată că biodimerizarea furanizantă se face tot cu aplicarea principiului conservativ al structurării antiparalele, dar de data aceasta cu o foarte mică alterare a structurii monomerului (a celui din partea dreaptă, adică partea elongaţiei polimerice) şi anume oxidarea grupei $-CH_3$ la $-CH_2$-OH. Deşi în mod aparent procesul apare minor, de fond el marchează un pas evolutiv enorm pe care numai practica industrială a biotehnologiei a fost în măsură să o ilustreze la nivelul unor consecinţe industriale de o enormă importanţă. Acest proces oxidativ, care implică utilizarea unui anumit co-factor precis determinat (vezi clasa acidului folic), nu numai că atrage atenţia asupra celor două genuri lichenice ca posibile furnizoare ale acestei vitamine într-un eventual proces biotehnologic, dar aduce în centrul atenţiei noastre prepararea industrială a SCP (single cell protein) pe calea conversiei *n*-alcanilor. Şi în acea situaţie cheia procesului o constituie conversia grupării -CH, a extremităţii lanţului alcanic la produsul de oxidare şi care, evident, nu putea fi altul, în primă etapă, decât gruparea hidroxi-metil, adică $-CH_2$-OH (ca şi în acest caz). Iată deci cum prin capacitatea de a face acest mare pas, lichenii genului Haemmatoma se plasează din punct de vedere metabolic, în mod cert, înaintea lichenilor Brocynea m., ceea ce constituie un argument serios al superiorităţii lor taxonomice, dacă admitem principiul că, în general, gradul de evoluţie al unui biosistem este rezultatul direct al creşterii competenţelor sale metabolice. Un argument în plus, în favoarea acestei orânduiri taxonomice ar fi şi faptul că prin acest proces compusul (VIII), adică lichenii genului Haemmatoma se plasează mult mai aproape de lichenii genului Cladonia, care sintetizează compuşii (VII) şi (IX). Argumentul este cu atât mai acceptabil cu cât situaţia compuşilor (VIII) şi (IX) este pe deplin comparabilă în sensul că ne găsim la momentul minimei posibilităţi a producerii fenomenului de asociere a monomerilor. Cu alte cuvinte la momentul începutului unei căi evolutive, cele două grupe de licheni se găsesc într-o poziţie metabolică pe care o putem considera ca fiind comună, ceea ce sugerează ca foarte probabilă înrudirea acestor taxoni în temeiul acestei poziţii. În fine, dar nu în ultimul rînd, existenţa acestui proces oxidativ, destul de bizar în aceste circumstanţe metabolice şi pe care pentru moment este greu să ni-l explicăm în mod satisfăcător este în mod evident o problemă de metabolism secundar, care ne aduce satisfacţia confirmării unei mai vechi ipoteze a noastre. Este vorba de ipoteza carboxilului metilic: în conformitate cu aceasta grupele -COOH în compuşi ca cei de mai sus fiind (conform concepţiei noastre) de două feluri: a) grupe -COOH structurale (adică provenind din procesul originar al sintezei acetogeninice) şi b) grupe -COOH metilenice (provenite din oxidarea grupei $-CH_3$ (de regulă rezultată printr-un proces de metilare secundară) de unde şi termenul propus de noi de carboxil-metilic, pentru asemenea grupe -COOH, formate pe calea oxidării grupelor $-CH_3$). O altă chestiune vrednică de atenţie, prin consecinţele sale, ar fi aceea a frecvenţei grupelor carboxilice-metilice în raport cu cele acetogeninice. În fine, considerând în mod exclusiv grupele -COOH ale părţii drepte a biodimerilor furanici (VI), (VII), (VIII) şi (IX) vom constata pentru primii doi existenţa unei configuraţii salicilice (adică de acid *o*-hidroxi-benzoic) având anumite consecinţe analitice asupra cărora am insistat

la vremea cuvenită. Remarcăm însă ca interesant faptul că cele două funcţiuni (-OH fenolică şi -COOH) nu interacţionează nici intermolecular, cum se întâmplă în cazul depsidonelor formate chiar în cazul acestor taxoni, ceea ce sugerează o rezervare certă a procesului numai policondensării, dar nici intermolecular (fie linear, fie ciclodimeric) ceea ce dovedeşte că până şi felul în care se produce acest proces, este permis numai într-un singur sens (adică cel din depsidone). Formarea ciclului lactonic în cazul ultimilor doi compuşi, adică (VIII) şi (IX), constituie "per se", o dovadă a preferinţei pe care sistemul o manifestă pentru legătura esterică a grupei -COOH cu gruparea -OH alcoolică faţă de aceeaşi legătură esterică a grupei -COOH cu gruparea -OH fenolică. Această combinaţie preferenţială prin care gruparea -COOH este "îngheţată" printr-o esterificare mai fermă este în consens cu procesul interdictiv al metilării fenolice întâlnit la compusul (VII). Putem spune că şi în cazul (VII) şi în cazul (IX) genul Cladonia (şi tot astfel în cazul (VIII) genul Haemmatoma) au blocat gruparea -COOH în mod interdictiv pentru procesul angajării grupei -OH fenolice într-un proces care ar fi putut bloca formarea unei noi legături eterice. În acest fel gruparea -OH fenolică a structurii salicilice rămâne absolut liberă şi deci disponibilă unui nou proces de formare a unei structuri furanice, iar grupării -COOH i se interzice un angajament pe calea formării unei structuri depsidonice. Totodată, prin această manevră ca şi prin procesul eliminării grupei -COOH în cadrul sintezei structurii furanice, se aduce încă un argument în favoarea rolului determinant al stabilirii legăturii *di*-aril-eterice în procesul edificării structurilor furanice (alături desigur de prezenţa acestei legături şi în aceşti compuşi ca şi în depsidone). Ajunşi în acest punct al acestei prezentări este necesară o specificare, de care, poate că viitoarele cercetări vor putea ţine cont. Este vorba de faptul că este de aşteptat ca aceste concluzii să fie în fapt, foarte modeste în raport cu unele care ar porni de la exploatarea mai intensă a două aspecte. Este vorba despre aspectul taxonomic, insuficient exploatat în concepţia noastră şi de asemenea aspectul fiziologic, practic nediscutat (aici un rol deosebit de important putând reveni şi comentarii mult mai ample ale proprietăţilor fizice şi chimice ale acestor compuşi). În mod cu totul regretabil accesul nostru la această literatură este foarte limitat şi credem că o asemenea cercetare sistematică, de fapt, încă nu a fost realizată. În privinţa următorilor compuşi este mai mult decât evident faptul că ei manifestă o marcată neomogenitate structurală (de altfel pe deplin explicabilă) dar pe care tocmai din acest motiv am adus-o în prezent în discuţie. În privinţa compusului (X) trebuie subliniată neomogenitatea celor două unităţi monomere constituente ca şi marea diferenţă de origine a acestora (sub raportul căii metabolice de provenienţă). Astfel, în timp ce unitatea de început (cea din stânga) este de o simetrie perfectă care sugerează sau o structură ciclo-triacetilică (tipică începuturilor metabolismului acetogeninic) sau o origine glucidică (de autocondensare 1-6 a unei aldohexoze), partea dreaptă are o structură caracteristică unor derivaţi lichenici foarte rudimentari. Corelarea acestor date cu poziţia taxonomică a biosistemului producător poate sugera concluzii deosebit de interesante. Aparte de acestea însă, pare că unitatea din stânga, în absenţa unei metilări interdictive, ar fi pe locul cel mai favorabil unei dimerizări furanice al cărei rezultat ar fi un compus heptaciclic în care ar fi prezente trei structuri furanice interioare flancate de structuri benzenice (dintre care numai două, adică cele care flanchează structura furanică mediană, ar putea deveni chinonice după realizarea cuvenitelor procese de hidroxilare). În privinţa structurilor benzenice laterale este de remarcat faptul că acestea, prin structura lor, sunt sortite să rămână tot benzenice. Şi ceva mai mult vor avea datorită poziţiei substituenţilor o repartiţie a legăturilor duble care va favoriza structura furanică adiacentă. Adică repulsia electrostatică a celor două grupe -OH fenolice aflate în poziţia *orto* va scădea densitatea norului electronic între cei doi atomi de carbon purtători, favorizând deci localizarea în această poziţie a unei legături simple. Dacă se vor considera cele două vecinătăţi (poziţie *orto*) ale grupelor $-CH_3$ şi -OH este destul de uşor de observat că însumarea efectului respingător de electroni ai grupei $-OH_3$ cu cel atrăgător de electroni al atomului de oxigen va duce la o strângere a legăturii C-C dintre cei doi atomi care poartă grupele -OH şi -CH3, adică localizarea în aceste poziţii a două legături duble, ceea ce pe cale de consecinţă va face ca cea de a treia legătură dublă a structurii aromatice să fie localizată pe latura comună a acesteia cu structura furanică. Chinonizarea nucleelor aromatice interioare va asigura structurii furanice mediane şi cealaltă legătură dublă endociclică. Din contră, până la producerea procesului chinonizării compusul furanic median va avea structura deosebit de interesantă cu toţi cei patru atomi de carbon componenţi dispuşi la capetele unor legături duble. Este imposibil ca aceste două tipuri de structuri să nu se manifeste prin proprietăţi extrem de interesante. În privinţa ultimilor doi compuşi este evident că în pofida anumitor deosebiri de structură ei formează totuşi o grupă aparte în cadrul metabolismului lichenici (şi am preciza atât pentru ei cât şi pentru primii patru anteriori, că este vorba de partea fungică a metabolismului acestor licheni). Pentru început este util să fie considerate elementele comune acestui grup, aşa cum reies ele din structura acestor compuşi:

1. Ambii compuşi sunt la nivelul structurii aromatice rezultatul unei condensări ciclice a unei structuri triacetilice. Pentru compusul (XI) monomerul este integral poliacetilic (adică tetraacetilic). Pentru compusul (XII) monomerii au o structură tetraacetilică înglobată în structura aromatică şi o structură diacetilică în întregime redusă (hidrogenată) în continuarea primeia, inclusă în structura catenei

laterale ($-C_5H_{11}$). Este poate mai greu de înțeles ce anume a determinat acest tratament asimetric (jumătate de catenă redusă la maximum - jumătate neredusă). Totuși dacă vom considera posibilitatea condensării grupei >CO a grupei -COOH cu cea de a treia grupare $-CH_2$ "terminală", numărul 3 (numărând de la extremitatea catenei $-C_5H_{11}$) a catenei laterale (de fapt gruparea inițială a sintezei acetogeninice) vom constata existența unei posibile sinteze de structură naftalinică la această lungime de catenă. În asemenea condiții procesul nu apare ca o adevărată opțiune antinaftalinică (așa cum se observă de fapt în toată această cale metabolică a lichenilor).

2. Ambii compuși includ zone structurale *p*-chinometanice. În cazul compusului (XI) structura este coplanară (și presupunem că și ceva mai reactivă). În cazul compusului (XII) structura este spiranică (și probabil că din acest motiv mai puțin tensionată decât în cazul precedent).

3. În ambii compuși monomerii au formule moleculare brute identice. În primul caz monomerii sunt cu adevărat identici, compusul (XI) fiind un homo-biodimer. În cazul compusului (XII) este vorba de un tetra-biodimer. În ambele cazuri există o etapă de sinteză primară (acetogeninică). În cazul (XI) etapa primară ca și cea secundară a metilării (de aceea grupele metil sunt prezentate prin săgeți) sunt identice pentru moleculele monomerilor. În cazul (XII) atât etapa primară cât și cea secundară sunt diferite în sensul că ambele conduc la alterarea structurii primare a monomerului (cea din partea stângă) prin translocarea unei grupe -OH în poziția *orto* față de cealaltă.

4. În ambele situații există o parte redusă (monomerul din stânga) și o parte oxidantă (monomerul din dreapta) care se manifestă ferm sub forma unei structuri *p*-chinometanice, o situație întâlnită și la alți biodimeri naturali cum ar fi dracorubina [4]. În cazul compusului (XI) structura este triciclică și condensată linear. În cazul compusului (XII) structura compusului este numai parțial condensată. Din punct de vedere al zonei structurale *p*-chino-metanice gruparea $-CH_3$ a compusului (XI) și gruparea -COOH a compusului (XII) sunt tratate la fel (aceeași poziție în raport cu gruparea CO chinometanică și același rol interdictiv în raport cu izomerizarea structurii spre forma benzenică).

5. Ambele structuri sunt furanice cu deosebirea că furanică, propriu-zis, adică eterică, este numai structura (XI), în timp ce structura (XII) este pseudo-furanică, ea fiind esterică și nu eterică. În fine, dar nu în ultimul rând, structura (XII) care face parte dintr-o linie metabolică ceva mai bogată (grizeofulvina și derivații săi) face legătura cu un metabolism fungic propriu-zis (acela al genului Penicillium) constituind pe căile metabolice ale acestor compuși o adevărată verigă de legătură. Și tot ca și în cazul grizeofulvinei și spre deosebire de compusul (XI), în cazul compusului (XII) există o metilare interdictivă care previne enolizarea grupei -OH din poziția *orto* față de gruparea CO *p*-chinometanică. În situația absenței acestei grupe $-CH_3$ formarea unui sistem ortochinonic (în locul celui *p*-chinometanic) și distrugerea structurii furanice (cu eliminarea consecutivă a unei molecule de CO) nu pot fi excluse.

5. În ambele situații sensul condensărilor (exprimat prin pozițiile săgeților de sinteză acetogeninică) este cam în aceeași parte: spre dreapta la compusul (XI) și spre stânga la compusul (XII) și neparalel în ambele situații. Sinteza celor doi compuși se face însă pentru fiecare într-un sens general opus unul față de celălalt: (XI)-dreapta, (XII)-stânga. Putem spune că sinteza compușilor furanici triciclici aparține metabolismului acetogeninic în timp ce sinteza celor biciclici aparține cu referire la structura furanică, metabolismului izoprenic. Există chiar situații, deja prezentate (e drept că nu foarte numeroase) în care sinteza structurilor furanice condensate biciclice aparține integral metabolismului izoprenic (vezi cazul mentofuranului și altele). După examinarea structurilor triciclice monofuranice și pentaciclice difuranice vom reveni la cazul sintezei furanului prin mijloacele sintezei acetogeninice.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev.Chim. București, **46**, nr. 12, 1995, p. 1136
2. ZAMFIR, M., Rev.Chim. București, **44**, nr. 4, 1993, p. 382
3. BODEA, C., "Biochimie vegetală", Ed.Acad.RSR, II, 1965, p. 118
4. ZAMFIR, M., Rev.Chim. București, **46**, nr.1, 1995, p. 94

M. Zamfir

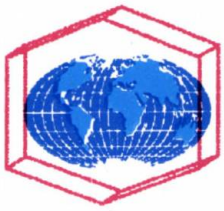
REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu

Editare computerizată: CHIMINFORM DATA S.A.

1883 KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS MŰSZAKI ORSZÁGOS



OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEŞTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid şi fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide şi acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

DIN PĂRŢI ÎNTREGUL

JASCO®

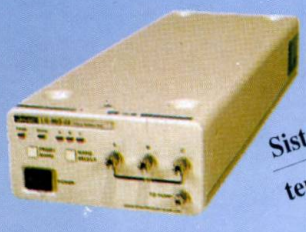
LC 900 Sisteme HPLC Modulare

- *Aparate cu programare individuală, adaptabile şi sistemelor altor producători*
- *Sisteme de livrare a solventului izocratice, cu gradient de mică-mare presiune, şi în variantă biocompatibilă (PEEK)*
- *Control al ventilelor şi a altor accesorii*
- *Gamă largă de detectori*
- *Sisteme sensibile şi stabile optic înregistrare rapidă a spectrului*
- *Module potrivite şi pentru micro HPLC, SFE/SFC*
- *Software sub Windows*
- *Spaţiu minim, operare uşoară*
- *Certificare ISO 9001*
- *Preţuri convenabile*

Pompe analitice (1 µl–10 ml/min) şi semipreparative (1 µl–20 ml/min, 1 µl–50 ml/min)

Autosamplere 50, 100 probe, diluare, derivatizare

Detectori UV/VIS, şir de diode, fluorescenţă, indice de refracţie, electrochimic, chiral



Sisteme de ventile, degazoare, termostate de coloane

Producător:
Jasco International Ltd.
Sennin-eho 2-home,
Hachioji Tokyo, 193 Japan

Reprezentant:
ABL&E Instruments and Accessories
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446
FF8 000000 023001

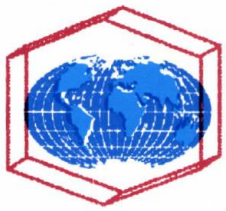
Aprilie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (4) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

4 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949



OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutrețuri combinate și furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume și fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

OROSZLÁNOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1983

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

aprilie 1996
vol. 47, pag. 305-400
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (4) 305 - 400 (1996)
ISSN 0034-7752

4

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL Gh. ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

I. BOLOCAN și F. CUIBAN	309-320	Hidrogenoliza etanului și propanului
G. ILIA, A. CĂPRIȚĂ, R. VÂLCEANU și MARIA ȚUGUI	321-325	Sinteza 2-cloroetilfosfonatului de bis (2-cloroetil)
D. GAVRILIU, SIMONA STOIA și O. MAIOR	326-331	Sinteza și studiul activității antimicrobiene ale unor săruri cuaternare de amoniu din clasa fenoxatiinei
ANCA DUȚĂ și D. GEANĂ	332-342	Ecuații cubice de stare aplicate în studiul sistemelor binare care conțin *n*-alcani
N. IUTEȘ-PETRESCU, A. PLATON și TEODORA IUTEȘ-PETRESCU	343-345	Celulă electrică pentru evidențierea efectului electrovâscos
A. SZÉP, I. BALASANIAN și LIVIA IFRIM	346-353	Obținerea tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu și deșeu granulat de la filtrarea sulfului tehnic
AURELIA VASILE	354-357	Corelații între compoziția amestecului de sinteză și unele proprietăți ale zeolitului silicios ZSM-5
M.E. KHALIFA și H.M. ABU EL-NADER	358-363	Studiul spectrometric al complexării Ni(II) cu fenantrachinon-monofeniltiosemicarbazonă
ANGELA PANTEA, A. POP, C. PETRIȘOR și Ș. DOGARU	364-368	Analiza sistematică a stupefiantelor ASIST
ANICUȚA GUZUN, O. OLTU, B. PETRESCU și A. POP	369-373	Potențiostat controlat de calculator pentru studiul interfețelor lichid-lichid
GHERGHINA TUDORACHE și MARIA ILEANA IONIȚĂ	374-378	Epurarea recuperativă a apelor reziduale rezultate din procesele de decapare a pieselor metalice prin schimb ionic
MARIANA CĂLIN, MARIA PETRESCU, A. JIANU, SULTANA CIOLAC și E. ROMAN	379-382	Efectul substituirii Ni cu Fe în aliaje amorfe Al-Mm-(Ni și/sau Fe) asupra proprietăților mecanice și rezistenței la coroziune în medii acide
RODICA MANDEAL	383-386	Rolul canalelor de comunicare convenționale și neconvenționale în transferul informațiilor
I. CONSTANTINESCU	387-390	Prevederi ale Convenției: Protecția informațiilor confidențiale din industria chimică

• Anunțuri 325, 331, 400 • Biotehnologie 391 • Cronică 320 • Recenzii 363, 382 •

CONTENTS

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
Ethane and Propane Hydrogenolysis 309

G. ILIA, A. CĂPRIŢĂ, R. VÂLCEANU, MARIA ŢUGUI
Synthesis of Bis(2-Chloroethyl) 2-Chloroethylphosphonate 321

D. GAVRILIU, SIMONA STOIA, O. MAIOR
The Synthesis and Antimicrobian Activity Study for Some Ammonium Quaternary Salts of the Phenoxatiin Class 326

ANCA DUŢĂ, D. GEANĂ
Cubic Equations of State Applied in the n-Alkanes Containing Binary Systems Study 332

N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Electric Cell for Electroviscous Effect Evidentiation 343

A. SZÉP, I. BALASANIAN, LIVIA IFRIM
Sodium Thiosulphate Production from Sodium Sulphate and Granulated Wastes from the Technical Sulphur Filtering 346

AURELIA VASILE
Correlations between the Synthesis Mixture Composition and Some ZSM-5 Siliceous Zeolite Properties 354

M.E. KHALIFA, H.M. ABU EL-NADER
Spectrophotometric and Kinetic Studies Regarding Ni(II) Complexing with Phenanthraquinone-Nionophenyl Thiocarbazone 358

ANGELA PANTEA, A. POP, C. PETRIŞOR, Ş. DOGARU
Systematic Analysis of the ASIST Drugs 364

ANICUŢA GUZUN, O. OLTU, B. PETRESCU, A. POP
Computer Assisted Potentiometer for the Liquid-Liquid Interferences Study 369

GHERGHINA TUDORACHE, MARIA ILEANA IONIŢĂ
Recovery - Treatment of the Waste Waters Discharged from the Metallic Parts Pickling by Ion Exchange 374

MARIANA CĂLIN, MARIA PETRESCU, A. JIANU, SULTANA CIOLAC, E. ROMAN
The Effect of Ni Substitution by Fe, in Al-Mn-(Ni and/or Fe) Amorphous Alloys, upon the Mechanical Properties and Acid Media Corrosion - Resistance 379

RODICA MANDEAL
The Part Played by Both Conventional and Non-Conventional Channels in the Information Transfer Process 383

I. CONSTANTINESCU
Convention Provisions: Protection of the Confidential Information in the Chemical Industry Field 387

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
La hydrogénolyse d'éthane et du propane 309

G. ILIA, A. CĂPRIŢĂ, R. VÂLCEANU, MARIA ŢUGUI
La synthèse du 2-chloréthylphosphonate de bis (2-chlorethyle) 321

D. GAVRILIU, SIMONA STOIA, O. MAIOR
La synthèse et l'étude de l'activité antimicrobienne des quelques sels quaternaires d'ammonium dans la classe de phénoxatiine 326

ANCA DUŢĂ, D. GEANĂ
Équations cubiques de situation apliquées dans l'étude des systèmes binaires qui contienent *n*-alkans 332

N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
La cellule électrique pour mettre en évidence l'effet électrovisqueux 343

A. SZÉP, I. BALASANIAN, LIVIA IFRIM
L'obtention du thiosulphate de sodium en partant du sulphite de sodium et du résidu granulé de la filtration du sulf technique 346
AURELIA VASILE
Corrélations entre la composition de la mixture de synthèse et quelques propriétés du zéolite siliceux ZSM-5 354
M.E. KHALIFA, H.M. ABU EL-NADER
Études spectrophotométriques et cinétiques sur la constitution des complexes du Ni(II) à phénantroquinone-monophényle thiosemicarbazone 358
ANGELA PANTEA, A. POP, C. PETRIŞOR, Ş. DOGARU
L'analyse systèmatique des stupéfiants ASIST 364
ANICUŢA GUZUN, O. OLTU, B. PETRESCU, A. POP
Potentiostat controlé par PC pour l'étude des interférences liquide-liquide 369
GHERGHINA TUDORACHE, MARIA ILEANA IONIŢĂ
L'épuration récuperative des eaux résiduelles résulteés des processus de décapation des pièces métalliques par échange ionique 374
MARIANA CĂLIN, MARIA PETRESCU, A. JIANU, SULTANA CIOLAC, E. ROMAN
L'effet de la substitution Ni à Fe dans les alliages amorphes Al-Mn-(Ni et/ou Fe) vers les proprietés mécaniques et la résistance à la corrosion dans les médiums acides 379
RODICA MANDEAL
Le rôle des canales de communication conventionnels et nonconventionnels dans le transfert des informations 383
I. CONSTANTINESCU
Prévoyances de la convention: La protection des informations confidentielles dans l'industrie chimique 387

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

I. BOLOCAN, F. CUIBAN
Hydrogenolyse von Äthan und Propan 309
G. ILIA, A. CĂPRIŢĂ, R. VÂLCEANU, MARIA ŢUGUI
Synthese von bis(2-Chloräthyl) 2-Chloräthyl-phosphonat 321
D. GAVRILIU, SIMONA STOIA und O. MAIOR
Syntese und Studie der antimikrobiellen Tätigkeit von quaternären Ammoniumsalzen der Phenoxathyinklasse 326
ANCA DUŢĂ, D. GHANĂ
Kubische Zustandsgleichungen, angewandt im Studium der n-Alkanen enthaltenden Binärsysteme 332
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Elektrische Zelle zur Hervorhebung der elektrozähflüssigen Wirkung 343
A. SZÉP, I. BALASANIAN, LIVIA IFRIM
Gewinnung des Natriumthiosulfats aus Natriumsulfit und Abfallgranulat bei der Filtrierung des technischen Schwefels 346
AURELIA VASILE
Korrelationen zwischen der Zusammensetzung des Synthesegemisches und einigen Eigenschaften des silizumartigen Zheoliths ZSM-5 354
M.E. KHALIFA, H.M. ABU EL-NADER
Spektrophotometrische und kinetische Studien zur Komplexierung von Ni(II) mit Phenanthrochinon-monophenyl Thiosemikarbazon 358
ANGELA PANTEA, A. POP, C. PETRIŞOR, Ş. DOGARU
Systematische Analyse der ASIST-Rauschgifte 364
ANICUŢA GUZUN, O. OLTU, B. PETRESCU , A. POP
Rechnergeprüfter Potentialregler fürs Studieren der Flüssig-flüssig-Grenzoberflächen 369

GHERGHINA TUDORACHE, MARIA ILEANA IONIŢĂ
Rekuperativreinigung der Abwässer, die von den Ionenaustausch-Beizprozessen der Metallteile herstammen 374
MARIANA CĂLIN, MARIA PETRESCU, A. JIANU, SULTANA CIOLAC, E. ROMAN
Auswirkung des Ni-Ersatzes durch Fe in den amorphen Legierungen Al-Mn-(Ni und/oder Fe) auf die mechanische Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit in saueren Medien 379
RODICA MANDEAL
Die Aufgabe der konventionellen und nichtkonventionellen Kommunikationskanäle im Informationsübertragen 383
I. CONSTANTINESCU
Bestimmungen des Abkommens: Schutz der vertraulichen Informationen in der chemischen Industrie 387

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. БОЛОКАН, Ф. КУЙБАН
Гидрогенолиз этана и пропана 309
Г. ИЛИЯ, А. КЭПРИЦЭ, Р. ВЫЛЧЕАНУ, М. ЦУГУЙ
Синтез 2-хлорэтилфосфоната бис(2-хлорэтила) 321
Д. ГАВРИЛИУ, СИМОНА СТОЯ, О. МАЙОР
Синтез и исследование противомикробной активности нескольких четвертичных солей аммоний из класса феноксатийны 326
АНКА ДУЦЭ, Д. ДЖЕАНЭ
Кубическое уравнение состояния систем содержащие *n*-алканы 332
В. ЙУТЕШ-ПЕТРЕСКУ, А. ПЛАТОН, ТЕОДОРА ЙУТЕШ-ПЕТРЕСКУ
Электрическая ячейка для отмечения электрохимического эффекта 343
А. СЕП, И. БАЛАСАНИЯН, ЛИВИЯ ИФРИМ
Получение тиосульфата натрия из сульфита натрия и из гранулированных отходов от фильтрования технического сульфата 346
АУРЕЛИЯ ВАСИЛЕ
Корреляция между синтезным составом и несколькими характеристиками кремнистого цеолита ЗСМ-5 354
М. КАЛИФА, Х. АБУ ЭЛ-НАДЕР
Кинетические и спектрофотометрические исследования на комплексообразовании Ni(II) с фенантрохинон-монофенил тиосолукарбазоном 358
АНДЖЕЛА ПАНТЕА, А. ПОП, С. ПЕТРИШОР, Ш. ДОГАРУ
Систематический анализ наркотиков АСИСТ 364
АНИКУЦА ГУЗУН, О. ОЛТУ, Б. ПЕТРЕСКУ, А. ПОП
Потенциостат контролируемый ЭВМ для изучения интерференции жидкость-жидкость 369
ГЕРГИНА ТУДОРАКЕ, МАРИЯ ЙОНИЦЭ
Рекуперативная очистка сточных вод из процессов декапирования металических деталей путём ионного обмена 374
МАРИАНА КЭЛИН, МАРИЯ ПЕТРЕСКУ, А. ЖИЯНУ, СУЛТАНА ЧИОЛАК, Е. РОМАН
Эффект замени Ni с Fe в аморфных сплавах Al-Mn-(Ni и/или Fe) на механических характеристиках и на коррозиеустойчивости в кислотных средах 379
РОДИКА МАНДЕАЛ
Роль условных и безусловных каналов связи в переходе информации 383
И. КОНСТАНТИНЕСКУ
Предвидения соглашения: Защита секретных информаций в химической промышленности 387

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic
  - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip placheţă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
•Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
•Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
•Componente carbonice granulate tip ST
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
•Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
•Fagofen ESL si MSL
•Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

•Dinamită rezistentă la apă (RA)
•Dinamită tip G
•R O V E X
•ASTRALITĂ
•NITRAMON
•A M O A L
•Exploziv termorezistent TR tip 1
•Exploziv pentru placare- ETR 15
•Pulbere neagră pentru cariere
•Pulbere neagră de fitil
•Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
•Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
•Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

•Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
•Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
•Repere industriale din materiale de presare termoreactive
•Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

ION BOLOCAN
FLAVIAN CUIBAN

Hidrogenoliza etanului şi propanului

C.Z.: 547.212/.213

Thermal decomposition of ethane and propane with H_2 was studied in the range of 750-825°C, reaction time 0.2 - 1.8 sec., at different molar ratios. Hydrogen promotes the propane decomposition and inhibits the ethane decomposition only for diluent/hydrocarbon ratios superior to unit. The selectivities of products change due to the interaction of chain carrying alkyl radicals (CH_3. C_2H_5 . C_3H_7 .) from ethane and propane decomposition with H_2, process favoured by temperature and diluent excess. The demethylation reactions of propane and propylene are intensified because the selectivity of propyl radical formation increases at hydrogenolysis.

Olefinele C_2-C_4 se obţin preponderent prin piroliza alcanilor în prezenţa aburului, rezultând amestecuri de gaze în care hidrogenul deţine o pondere de până la 40% mol. În literatură au fost publicate studii care investighează posibilitatea înlocuirii aburului cu alţi diluanţi, în scopul creşterii performanţelor procesului şi pentru obţinerea de noi date privind cinetica şi mecanismul descompunerii termice a hidrocarburilor. Dintre diluanţii studiaţi - abur, azot, argon, heliu, hidrogen, metan, amestecuri hidrogen-metan, hidrogen-abur, influenţa cea mai mare asupra pirolizei a fost înregistrată în cazul hidrogenului. Spre deosebire de alţi diluanţi, hidrogenul în rapoarte molare H_2/hidrocarbură de până la 12/1 accelerează descompunerea termică a alcanilor C_3-C_4 [1-5], conducând la modificări ale distribuţiei produşilor care sunt dependente de structura alcanului supus pirolizei. Randamentul în etenă creşte la piroliza propanului şi izobutanului [2,5] respectiv scade la piroliza butanului [5] în prezenţa hidrogenului. Concomitent se constată că randamentele în propenă şi butene scad, în general, la piroliza alcanilor în prezenţa hidrogenului. Aceste rezultate se corelează cu alte date din literatură, care atestă că hidrogenul promotează descompunerea termică a propenei [6,7] şi se consumă stoichiometric în reacţia cu propena, rezultând metan şi etenă. Influenţa hidrogenului asupra descompunerii termice a etanului nu a fost abordată în literatură.

În acest studiu se examinează măsura în care hidrogenul adăugat în concentraţii minime influenţează descompunerea termică a doi alcani cu stabilitate termică diferită (etan şi propan), dependent de temperatură şi timpul de reacţie.

Condiţii experimentale şi prelucrarea datelor

Din experienţe preliminare de copiroliză a etanului şi propanului cu hidrogen s-a remarcat că influenţa hidrogenului se face simţită numai la concentraţii mai mari de 60% vol. De aceea se vor prezenta rezultatele numai pentru aceste concentraţii mărite (60% şi 75% vol H_2) comparativ cu piroliza etanului şi propanului singuri. Experimentările s-au efectuat în sistem dinamic, la presiune atmosferică, într-un reactor de cuarţ descris în lucrarea [8]. Domeniul de temperatură investigat a fost cuprins între 750-825°C, iar timpul de reacţie între 0,2-1,8 s. Etanul şi propanul au avut grade de puritate de 99,5, respectiv 99,3%. Produşii de reacţie au fost analizaţi gaz-cromatografic. Hidrocarburile C_2-C_4 s-au separat pe o coloană de alumină activă cu o lungime de 4 m şi diametrul interior de 4 mm, iar metanul şi hidrogenul pe o coloană de cărbune cu lungimea de 2 m şi diametrul interior de 4 mm.

Dr. ing. ION BOLOCAN, prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Universitatea "Petrol Gaze" Ploieşti, Facultatea Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

Conversia (X), randamentele (η_i) și reactivitățile (S_i) au fost calculate cu relațiile:

$$X = \frac{\text{gr. C din materia primă transformată}}{\text{gr. C din materia primă alimentată}}$$

$$\eta_i = \frac{\text{gr. C din materia primă transformată în produsul "}i\text{"}}{\text{gr. C din materia primă alimentată}} \cdot 100$$

$$S_i = \frac{\text{moli materie primă transformată în produsul "}i\text{"}}{\text{moli materie primă total transformată}} \cdot 100$$

Constanta de viteză de ordinul 1 s-a calculat cu relația:

$$k = -\frac{1}{\tau}\left(2\ln\frac{1}{1-X} - X\right)$$

Piroliza etanului cu adaos de hidrogen

Adaosul de hidrogen determină scăderea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură și timp investigat (fig. 1), diferențiindu-se dependent de concentrația sa în amestec și de temperatură.

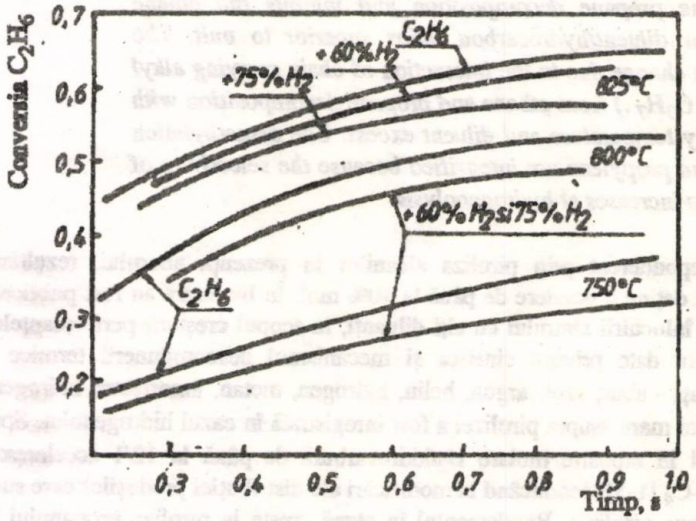


Fig. 1. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului și a amestecurilor cu 60% și 75% vol. H_2

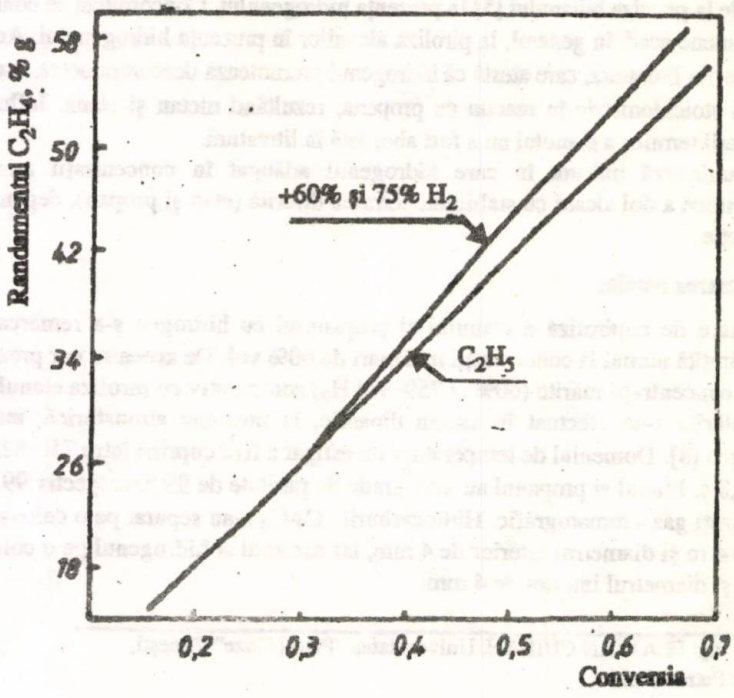


Fig. 2. Variația randamentului de etenă cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

Astfel la 800°C şi 825°C scăderea conversiei este mai pronunţată pentru diluţie mai mare a etanului, în timp ce la 750°C conversia scade în aceeaşi măsură pentru ambele concentraţii experimentale (60% şi 75% H_2). Pentru un timp de reacţie de 0,5 s, la temperatura de 825°C, scăderea conversiei este de aproximativ 6% pentru amestecul etan + 75% H_2 şi de 2 - 3% pentru amestecul etan + 60% H_2.

Prezenţa hidrogenului provoacă unele modificări în distribuţia produşilor de reacţie, pentru conversie constantă. În domeniul conversiilor mai mari de 40%, randamentul de etenă creşte cu aproximativ 3% (fig. 2) fără să se remarce o dependenţă riguroasă de concentraţia hidrogenului din amestec.

Randamentele de metan, propenă şi fracţiune C_4 nesaturată (fig. 3-6) se micşorează în prezenţa hidrogenului. Pentru butadienă, randamentul scade de aproximativ 3 ori la piroliza etanului cu 75% H_2, comparativ cu piroliza etanului singur.

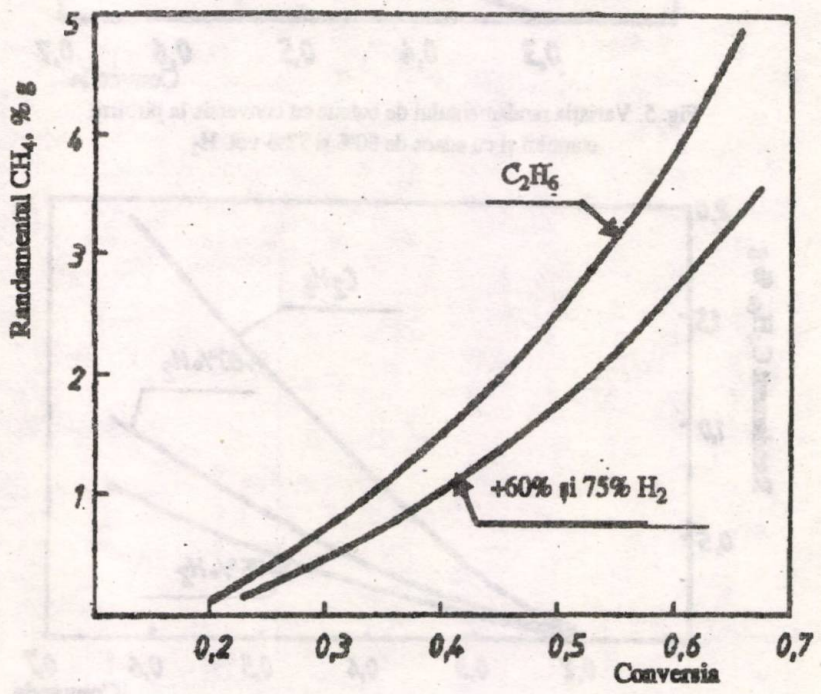


Fig. 3. Variaţia randamentului de metan cu conversia la piroliza etanului şi cu adaos de 60% şi 75% vol. H_2

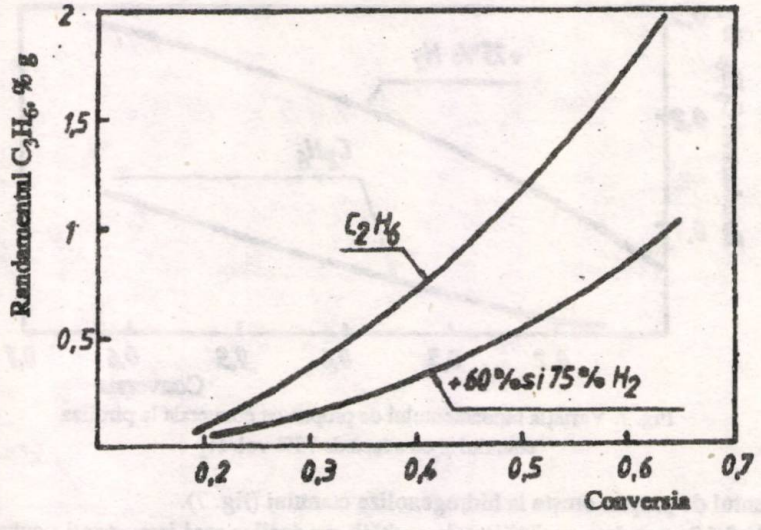


Fig. 4. Variaţia randamentului de propenă cu conversia la piroliza etanului şi cu adaos de 60% şi 75% vol. H_2

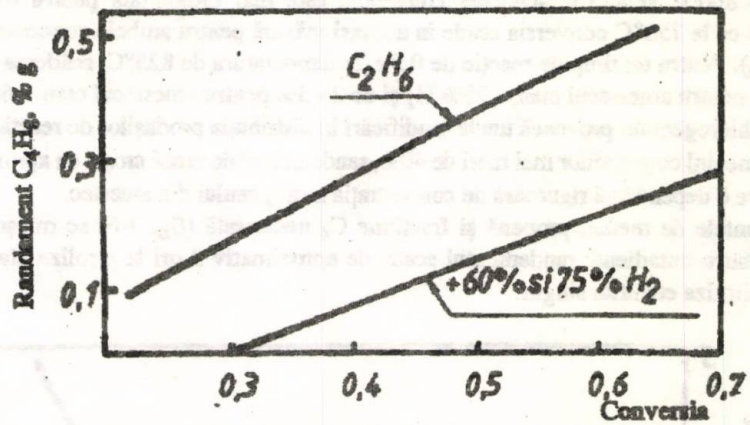


Fig. 5. Variația randamentului de butene cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

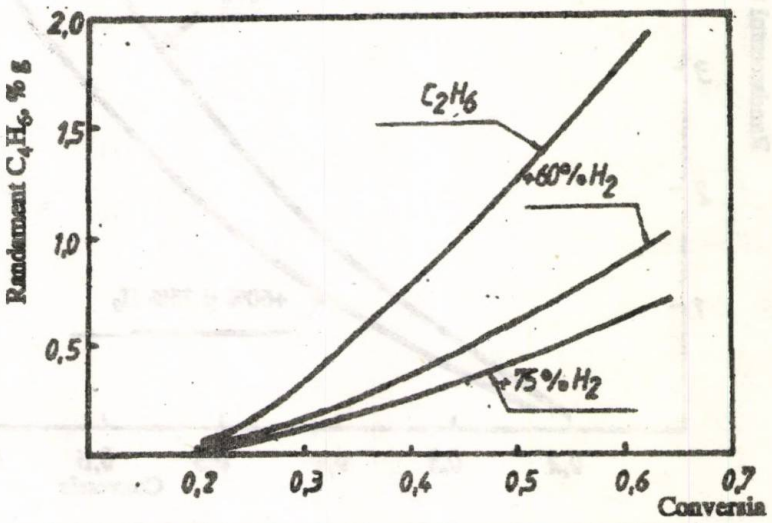


Fig. 6. Variația randamentului de butadienă cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

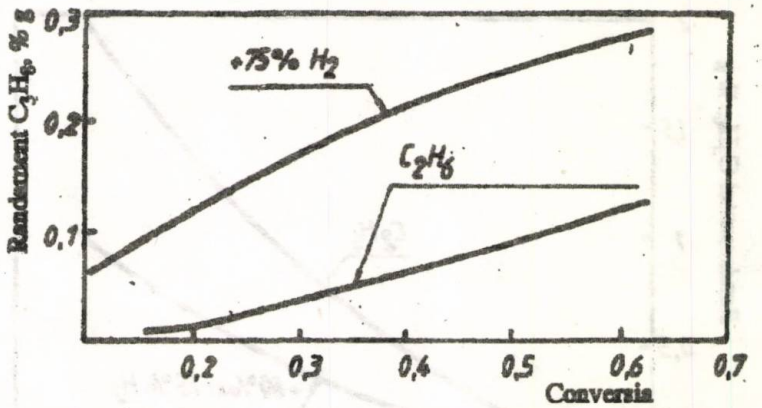


Fig. 7. Variația randamentului de propan cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 75% vol. H_2

Randamentul de propan crește la hidrogenoliza etanului (fig. 7).

În figurile 8-10 sunt date variațiile selectivității produșilor mai importanți pentru piroliza etanului singur și cu 75% H_2. Se observă (fig. 8) că selectivitatea propenei crește continuu cu conversia, mai pronunțat la piroliza etanului singur.

Adaosul de hidrogen determină reducerea selectivității propenei îndeosebi în domeniul conversiilor ridicate. Selectivitatea etenei în prezența hidrogenului este mai mare comparativ cu piroliza etanului singur (fig. 9) și în ambele cazuri scade ușor cu creșterea conversiei. Selectivitățile butanului, butenei și butadienei scad semnificativ la piroliza etanului cu adaos de 75% H_2 (fig. 8 și 10) în timp ce pentru metan selectivitatea scade în mică măsură (fig. 9).

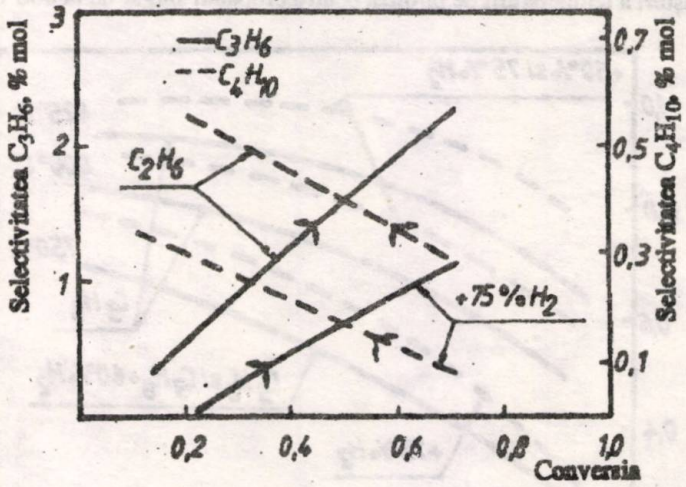


Fig. 8. Variația selectivităților propenei și butanului cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 75% vol. H_2

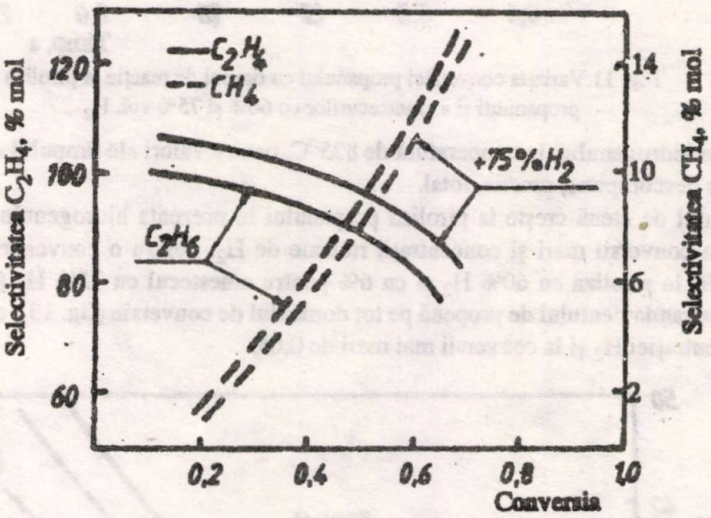


Fig. 9. Variația selectivităților etenei și metanului cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 75% vol. H_2

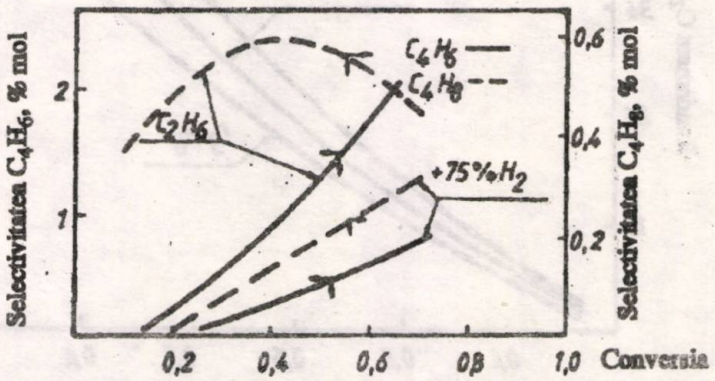


Fig. 10. Variația selectivităților butadienei și butenelor cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 75% vol. H_2

Piroliza propanului cu adaos de hidrogen

Spre deosebire de comportarea etanului, la piroliza propanului în amestec cu 75% H_2 conversiile cresc pe tot domeniul de temperatură și timp de reacție investigat, în timp ce pentru amestecul cu 60% H_2, creșterile sunt observabile numai la 800°C și 825°C (fig. 11). Creșterea conversiei propanului datorată H_2 corespunde unei creșteri a temperaturii de piroliză pentru propanul singur de la 800°C la 820°C.

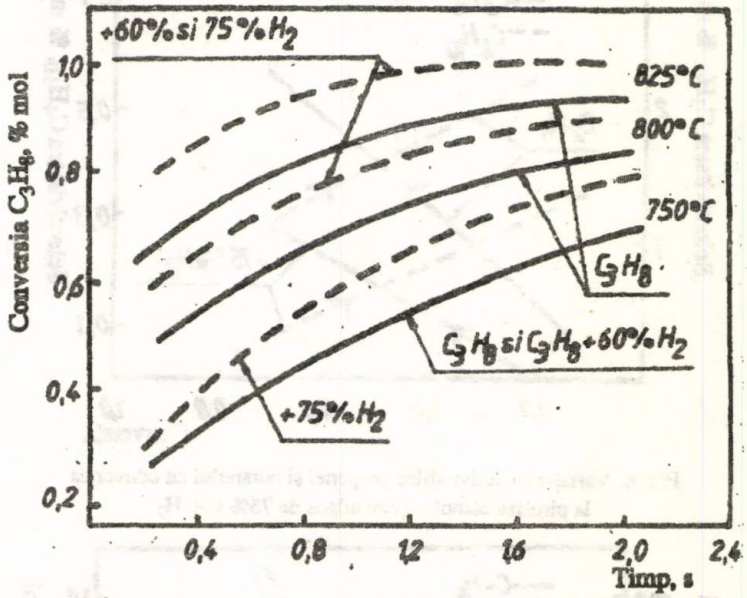


Fig. 11. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție la piroliza propanului și a amestecurilor cu 60% și 75% vol. H_2

În prezența hidrogenului, la temperatura de 825°C, pentru valori ale timpului de reacție mai mari de 1,2 s, propanul se descompune, practic, total.

Randamentul de etenă crește la piroliza propanului în prezența hidrogenului. Creșterile sunt mai pronunțate pentru conversii mari și concentrații ridicate de H_2. Pentru o conversie de 0,8, randamentul crește cu circa 3% la piroliza cu 60% H_2 și cu 6% pentru amestecul cu 75% H_2 (fig. 12). Prezența H_2 provoacă scăderea randamentului de propenă pe tot domeniul de conversie (fig. 13), efect care se amplifică la creșterea concentrației H_2 și la conversii mai mari de 0,65.

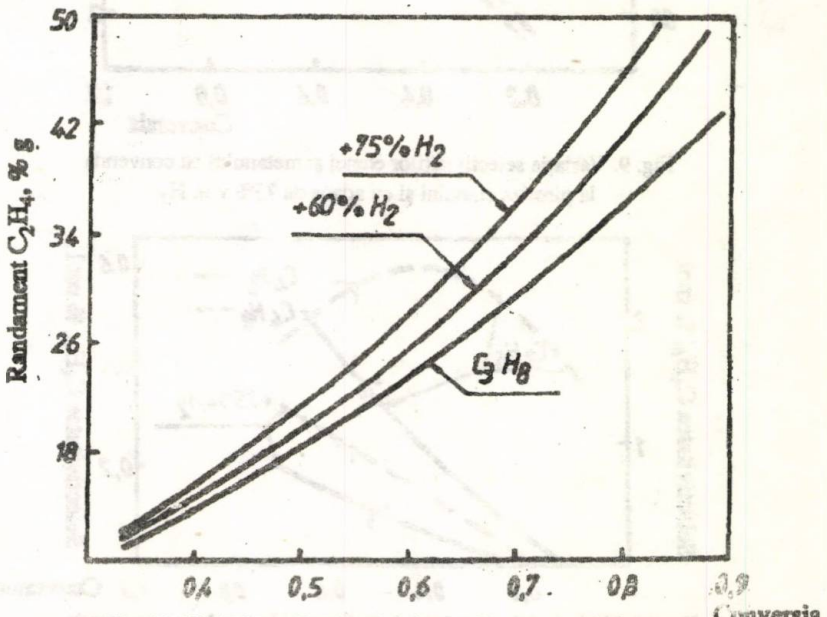


Fig. 12. Variația randamentului de etenă cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

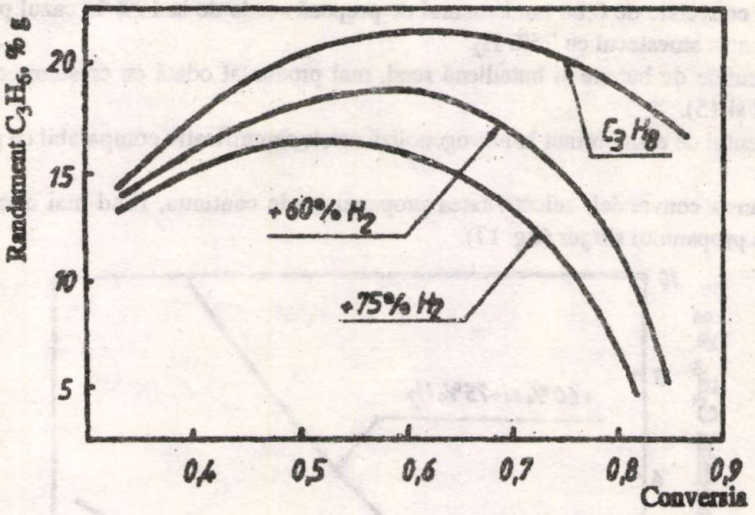


Fig. 13. Variația randamentului de propenă cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

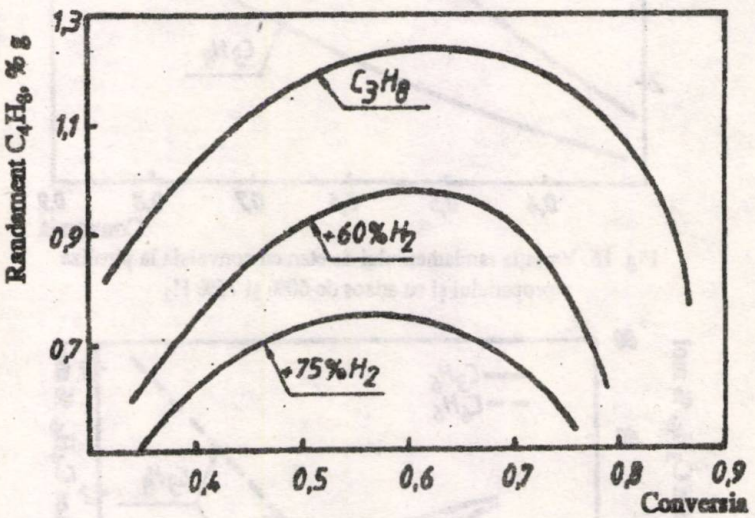


Fig. 14. Variația randamentului de butene cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

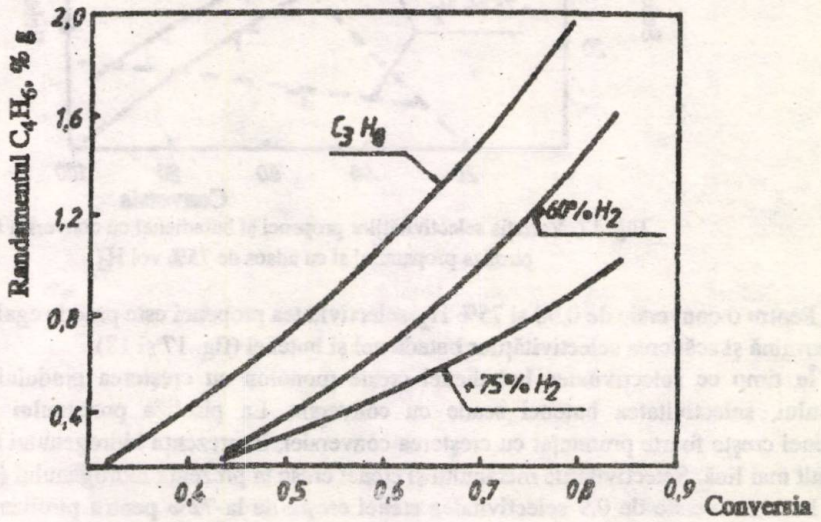


Fig. 15. Variația randamentului de butadienă cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 60% și 75% vol. H_2

Pentru o conversie de 0,80 randamentul de propenă scade de la 19% în cazul pirolizei propanului singur, la 8% pentru amestecul cu 75% H_2.

Randamentele de butene şi butadienă scad, mai pronunţat odată cu creşterea concentraţiei H_2 în amestec (fig. 14 şi 15).

Randamentul de etan obţinut la hidrogenoliză creşte semnificativ comparabil cu piroliza propanului singur (fig. 16).

Cu creşterea conversiei, selectivitatea propenei scade continuu, fiind mai mică la hidrogenoliză decât la piroliza propanului singur (fig. 17).

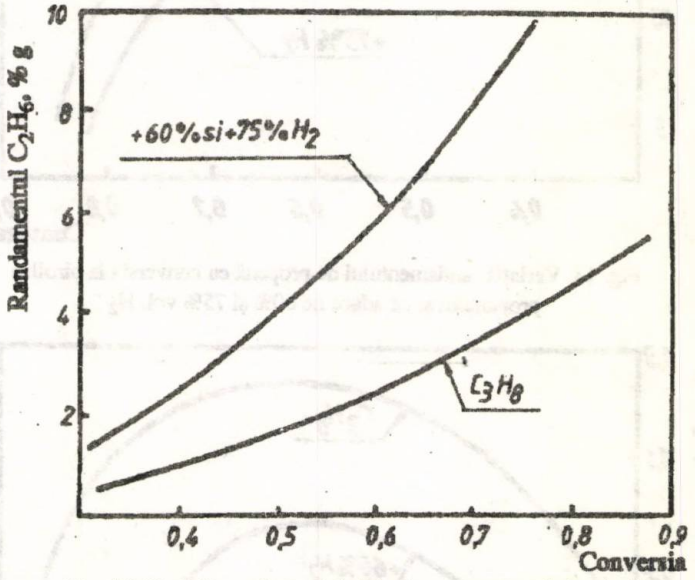


Fig. 16. Variaţia randamentului de etan cu conversia la piroliza propanului şi cu adaos de 60% şi 75% H_2

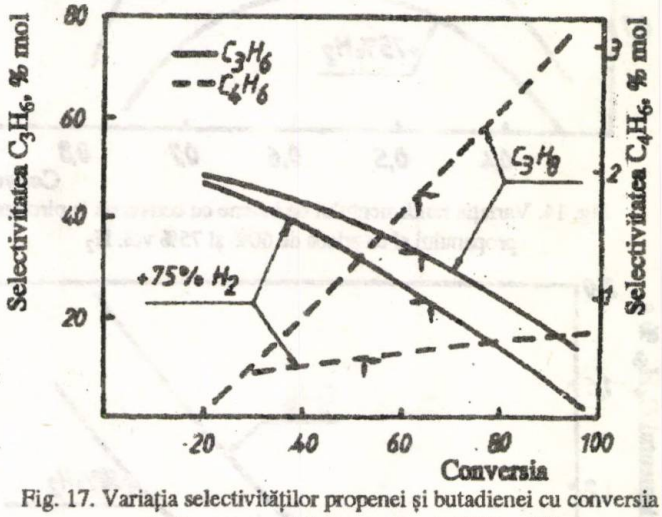


Fig. 17. Variaţia selectivităţilor propenei şi butadienei cu conversia la piroliza propanului şi cu adaos de 75% vol H_2

Pentru o conversie de 0,98 şi 75% H_2, selectivitatea propenei este practic egală cu zero. Adaosul de H_2 determină şi scăderea selectivităţilor butadienei şi butenei (fig. 17 şi 18).

În timp ce selectivitatea butadienei creşte monoton cu creşterea gradului de descompunere a propanului, selectivitatea butenei scade cu conversia. La piroliza propanului singur, selectivitatea butadienei creşte foarte pronunţat cu creşterea conversiei, în prezenţa hidrogenului creşterea selectivităţii este mult mai lină. Selectivităţile metanului şi etenei cresc în prezenţa hidrogenului (fig. 18 şi 19).

La o conversie de 0,9 selectivitatea etenei creşte de la 72% pentru piroliza propanului singur la circa 80% pentru piroliza cu 75% H_2. Creşterea selectivităţii etanului este mai pronunţată pentru conversii mai mari de 0,6 (fig. 19).

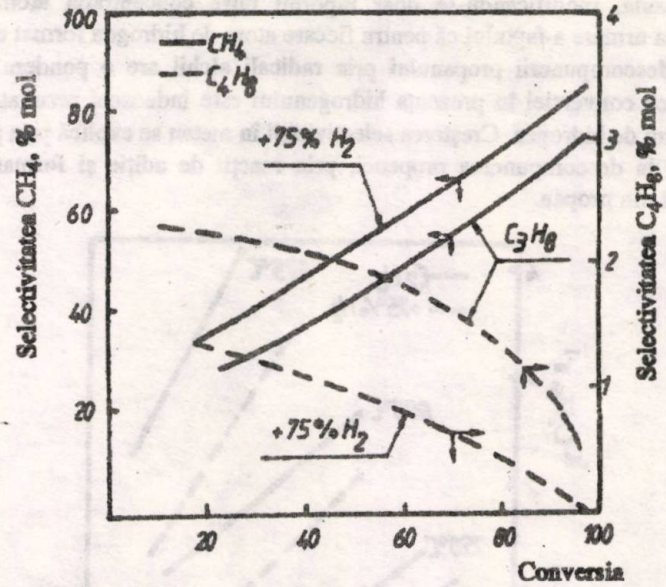


Fig. 18. Variația selectivităților metanului și butenelor cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 75% vol. H_2

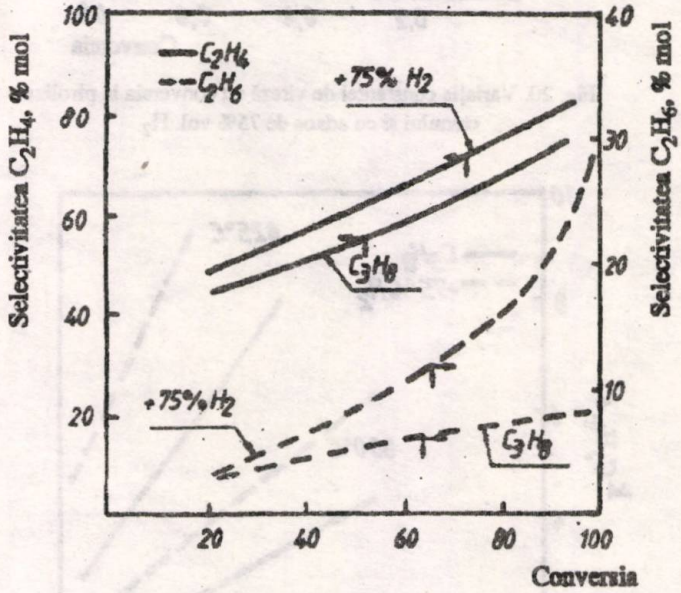


Fig. 19. Variația selectivităților etenei și etanului cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 75% vol. H_2

Interpretarea rezultatelor

Modificările constantelor de viteză la descompunerea etanului și propanului (fig. 20 și 21), ca și distribuțiile de produși pot fi explicate global prin creșterea concentrației atomilor de hidrogen, pe seama participării radicalilor alchil în reacții de transfer de atom favorizate numai la concentrații ridicate de hidrogen molecular (reacția 1).

$$R \cdot (CH_3 \cdot ; C_2H_5 \cdot ; C_3H_7 \cdot) + H_2 \longrightarrow RH(CH_4, C_2H_6, C_3H_8) + H \cdot \quad (1)$$

Atomii de hidrogen foarte reactivi formați în reacția (1) interacționează atât cu hidrocarburile inițiale, cât și cu produșii lor de descompunere.

Principalii purtători de lanț la piroliza propanului sunt radicalii metil și atomii de hidrogen dar, pe parcurs, se pot forma și alte specii dintre care o pondere ceva mai mare o au radicalii etil și propil. Este foarte probabil ca în prezența adaosului de hidrogen suma concentrației speciilor reactive să rămână

aproximativ constantă, modificându-se doar raportul între concentrația atomilor de hidrogen și a radicalilor alchil, ca urmare a faptului că pentru fiecare atom de hidrogen format dispare un radical alchil. Cum propagarea descompunerii propanului prin radicali alchil are o pondere relativ mare, se poate conchide că mărirea conversiei în prezența hidrogenului este îndeosebi rezultatul creșterii vitezelor de propagare prin atomi de hidrogen. Creșterea selectivității în metan se explică prin participarea atomului de hidrogen dislocuit la descompunerea propenei, prin reacții de adiție și formarea, în mare măsură, a radicalului *n*-propil din propan.

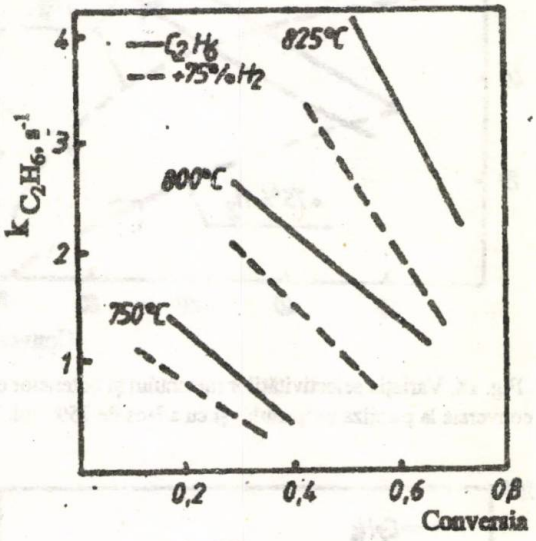


Fig. 20. Variația constantei de viteză cu conversia la piroliza etanului și cu adaos de 75% vol. H_2

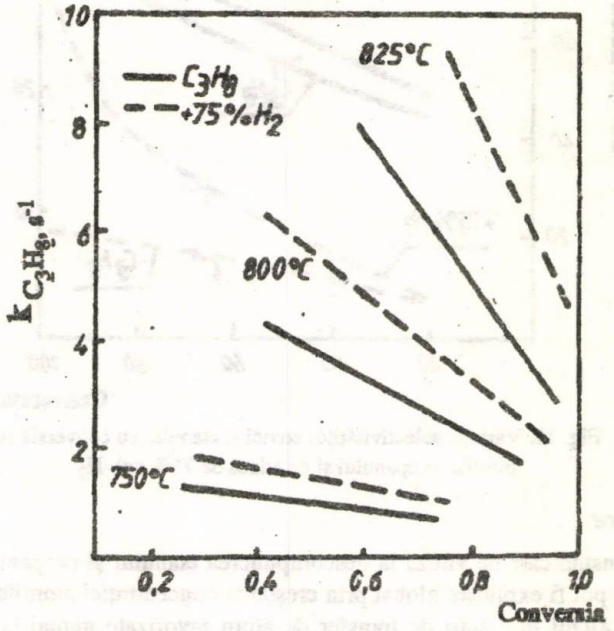


Fig. 21. Variația constantei de viteză cu conversia la piroliza propanului și cu adaos de 75% vol. H_2

Faptul că în prezența hidrogenului selectivitatea etanului se dublează (pentru o conversie a propanului de 0,9), susține în mod concludent ipoteza participării radicalului etil și în general a radicalilor alchil, la reacții de transfer de atom cu hidrogenul și reprezintă o dovadă suplimentară că reacțiile de tipul (1) devin importante pentru concentrații mari de hidrogen în sistem.

La piroliza etanului se formează în proporţie mare radicali etil a căror descompunere monomoleculară prin scindare β necesită energie de activare relativ mare (40 kcal/mol) [9]. Scăderea conversiei etanului poate fi explicată prin participarea hidrogenului la reacţii bimoleculare cu radicalul etil favorizate de concentraţii ridicate de hidrogen. Intervenţia hidrogenului atomic asupra moleculelor iniţiale de etan, mai greu de sesizat în mod direct, se evidenţiază prin lungimea lanţului de reacţie calculat ca raport (moli C_2H_4 - moli CH_4)/(moli CH_4) care creşte cu aproximativ 30-40% la piroliza etanului cu 75% H_2 comparativ cu piroliza etanului singur (conversii mai mari de 50%).

Variaţia selectivităţii propenei cu conversia este diferită la piroliza propanului comparativ cu piroliza etanului. Scăderea continuă a selectivităţii propenei cu conversia la piroliza propanului singur evidenţiază că, pe măsura formării în etapele primare, ea participă la reacţii secundare, favorizate de severităţi ridicate. La descompunerea etanului singur nu se formează propenă în etapele primare, dar creşterea temperaturii şi a timpului de staţionare, intensifică reacţiile cu participarea produşilor primari, traducându-se experimental printr-o creştere continuă a selectivităţii propenei cu creşterea conversiei.

Adaosul de hidrogen determină micşorarea selectivităţii propenei atât la piroliza propanului, cât şi la piroliza etanului. Aceasta demonstrează că atomii de hidrogen generaţi în reacţii de tipul (1) contribuie la creşterea vitezei de descompunere a propenei sau că ei interferează în lanţul reacţiilor elementare de descompunere a alcanilor, favorizând formarea propenei. Atomii de hidrogen favorizează descompunerea propenei prin reacţii de adiţie sau de extracţie de atom din poziţia alilică. Ponderea reacţiei de adiţie a atomului de hidrogen la propenă, pentru temperaturi cuprinse între 750-900°C, este de aproximativ 15 ori mai mare decât a reacţiei de extracţie a hidrogenului din poziţia alilică [10]. Adiţia la legătura dublă duce la formarea radicalilor propil, care generează prin scindare β etenă şi radicali metil (reacţiile 2 şi 3). Pe această cale se explică creşterea selectivităţii etenei la hidrogenoliza etanului şi propanului precum şi creşterea selectivităţii metanului la piroliza propanului.

$$H^{\cdot} + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_7^{\cdot}$$

$$C_3H_7^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_4 \qquad (2)$$

Selectivitatea metanului la piroliza etanului nu creşte semnificativ deoarece propena se form (3) doar în concentraţie foarte mică. Creşterea selectivităţii etenei la piroliza etanului se datorează descompunerii suplimentare a fracţiunii C_4 nesaturate sub influenţa hidrogenului.

Adaosul de hidrogen poate să modifice chiar distribuţia radicalilor izomeri propil rezultaţi din piroliza propanului datorită diferenţelor de selectivitate în reacţiile de extracţie de atom de hidrogen. Parametrii cinetici [9] pentru reacţiile de transfer de atom cu radicali metil şi atom de hidrogen reflectă diferenţa de comportare a acestor specii (reacţiile 4 şi 5).

$$CH_3^{\cdot} + C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_3H_7^{\cdot} \quad \log A = 10{,}01;\ Ea = 17{,}5 \text{ kcal/mol} \qquad (4)$$

$$H^{\cdot} + C_3H_8 \longrightarrow H_2 + C_3H_7^{\cdot} \quad \log A = 9{,}6;\ Ea = 6{,}2 \text{ kcal/mol} \qquad (5)$$

În cazul atomilor de hidrogen cu reactivitate mare şi deci mai puţin selectivi, se măreşte concentraţia radicalilor primari $C_3H_7^{\cdot}$ şi prin aceasta selectivităţile etenei şi metanului cresc.

Intervenţia de natură chimică a hidrogenului este dovedită de datele bilanţului de hidrogen din care rezultă că o parte din H_2 se consumă în reduceri homolitice ale olefinelor rezultate, în proporţie mai mare la piroliza propanului comparativ cu descompunerea etanului.

Concluzii

- Adaosul de hidrogen determină scăderea conversiei etanului, creşterea conversiei propanului, micşorarea selectivităţilor propenei şi fracţiunii C_4 nesaturate şi creşterea selectivităţilor etenei şi metanului. Influenţa H_2 se manifestă numai la concentraţii de hidrogen mai mari de 60% vol.

- Efectul H_2 se datorează creşterii concentraţiei atomilor de hidrogen rezultaţi în reacţii de extracţie de atom, la care participă radicalii alchil ($CH_3^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$, $C_3H_7^{\cdot}$) şi molecule relativ stabile de hidrogen.

Notaţii

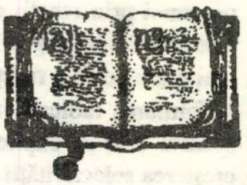
X - conversia;
η - randamentul, %;
S - selectivitatea, %;
k - constanta de viteză, s^{-1};
τ - timpul echivalent de reacţie, s.

Bibliografie

1. KAMINSKI, A.M. şi SOBKOWSKI, J., React. Kinet. Catal. Lett., **16**, nr. 2-3, 1981, p. 105
2. KAROLY, W., ILLES, V. şi LASZLO, S., Mafki Közl., **12**, nr. 77, 1971, p. 110
3. MAGARIL, R.A. şi IOANIDIS, N.V., J. Fiz. Him., **49**, nr. 2, 1975, p. 239
4. TANIEWSKI, M., LACHOWICZ, A., SKUTIL, K. şi MACIEJKO, D., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **20**, nr. 4, 1981, p. 746
5. TANIEWSKI, M. şi SKUTIL, K., Neftehimia, **XXVI**, nr. 4, 1986, p. 516
6. AMANO, A. şi UCHIYAMA, M., J. Phys. Chem., **68**, nr. 5, 1964, p. 1133
7. BOLOCAN, I. şi CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **37**, nr. 11-12, 1992, p. 1365
8. BOLOCAN, I. şi CUIBAN, F., Rev. Roum. Chim., **36**, nr. 4-7, 1991, p. 819
9. STEPUHOVICH, A.D. şi ULITZKII, V.A., Kinetika i termidinamika radical nih reaktzii krekinga, Ed. Himia, Moscova, 1975
10. KALINENKO, R.A., SEVELKOVA, L.V., NAMETKIN, N.S. şi BACH, G., Z. Phys. Chemie, Leipzig, **261**, 1980, p. 921

Intrat în redacţie: 25 VII 1995

Cronică



OFERTA FIRMEI DU PONT ÎN DOMENIILE ELASTOMERILOR ŞI MATERIALELOR PLASTICE

În ziua de 26 martie 1996 a avut loc la Bucureşti, la Sala Palatului, deschiderea oficială a "Salonului Cauciucului şi Maselor Plastice", organizat de Camera de Comerţ şi Industrie a României, prin Departamentul PUBLICOM. În aceeaşi zi, reprezentanţii mass media au fost invitaţi la Conferinţa de presă a firmei Aectra International Ltd. din Bucureşti, cu tema: "Prezenţa concernului Du Pont de Nemours Int. în România şi oferta sa în domeniul elastomerilor şi materialelor plastice". Fondată în martie 1980, firma Aectra International Ltd. a evoluat într-un grup internaţional de firme comerciale în domeniul produselor chimice şi petrochimice, cu filiale în America, Europa şi CSI. În România grupul Aectra acţionează ca reprezentant al concernului petrochimic internaţional Du Pont de Nemours pentru o gamă largă de produse ale acestuia cum ar fi: polimeri de înaltă performanţă, fire sintetice de tip poliamide (Nylon) şi de tip elastan (Lycra), PTFE (Teflon), pesticide şi multe altele. Dl. Dan Popescu, director de vânzări al firmei Aectra-România, a făcut o prezentare a politicii societăţii, care oferă consumatorilor, în afară de produse şi un pachet de servicii, cum ar fi: seminarii, conferinţe de presă, instruiri profesionale şi pe tehnici de marketing la cel mai înalt nivel de prezentare. De astfel de acţiuni au beneficiat în anul 1995 peste 2000 de specialişti români din domeniile agriculturii, industriei prelucrătoare de cauciuc, industriei textile, industriei de ambalaje alimentare şi sanitare etc. Opinia publică din România a fost informată şi asupra colaborării cu unele firme româneşti, ca de exemplu: Rolast S.A. Piteşti; Artego S.A., Tg.Jiu; Arteca S.A., Jilava; Anticorosiv S.A., Bucureşti cu binecunoscutul "Prenadez" şi Latina Plastics s.r.l. în domeniul producerii de ambalaje. S-a insistat asupra ofertei Du Pont în domeniul materialelor plastice, făcându-se referire la "Teflon", material cu caracteristici de excepţie, comercializat în mai multe variante şi la ambalaje din folii multistrat de calitate înaltă. În dorinţa de a completa oferta de produse cu tehnologii de ultimă oră, firma Du Pont a format o societate mixtă cu un alt concern chimic, Dow Chemicals. Noua firmă, "Du Pont Dow Elastomers", cu capital 50% Du Pont şi 50% Dow, a devenit operaţională de la 1 aprilie 1996. Interesul provocat de această conferinţă s-a manifestat prin numeroasele întrebări puse de participanţi: ziarişti şi redactori de la cotidiene şi reviste cunoscute. În urma discuţiilor s-a conturat foarte clar, de fapt, chiar tema propusă pentru conferinţa de presă.

Nelia Mihăilă
Doina Barbos

GHEORGHE ILIA
ADRIAN CĂPRIȚĂ
RADU VÂLCEANU
MARIA ȚUGUI

Sinteza 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil)

C.Z.: 66.095.1

The papaer presents a method for the synthesis of the bis(2-chloroethyl) ester of the 2-chloroethylphosphonic acid, which is an important intermediate for obtaining the 2-chloroethylphosphonic acid, a valuable plant growth regulator. The method employs the synthesis of a complex combination between 1,2-dichloroethane, PCl_3 and $AlCl_3$ with the formula $[ClCH_2CH_2PCl_3]^+[AlCl_4]^-$, which, in reaction with 2-chloroethanol yields the bis(2-chloroethyl) ester of the 2-chloroethylphosphonic acid. The influence of the different reaction conditions on the ester yield is discussed.

2-Cloroetilfosfonatul de bis(2-cloroetil) este un intermediar important în sinteza acidului 2-cloroetilfosfonic [1], substanță activă dintr-o serie de produse cu activitate fiziologică, având vaste aplicații în agricultură [2,3].

Lucrările efectuate au urmărit elaborarea unui procedeu de obținere a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) pornind de la reacția Kinnear-Perren-Clay, care implică formarea unui complex al unei cloruri de alchil cu triclorura de aluminiu și triclorura de fosfor [4,5].

$$RCl + PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow [RPCl_3]^+[AlCl_4]^-$$

Acest complex, în urma reacției cu un alcool, formează esterul unui acid fosfonic [6]:

$$[RPCl_3]^+[AlCl_4]^- + 3R'OH \longrightarrow [RP(O)(OR)'_2] \cdot [AlCl_3] + R'Cl + 3HCl$$

Rezultate și discuții

Sinteza complexului

Prima etapă a obținerii esterului 2-cloroetilic al acidului 2-cloroetilfosfonic este sinteza complexului 1,2-dicloroetanului cu triclorura de fosfor și triclorura de aluminiu:

$$ClCH_2CH_2Cl + PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow [ClCH_2CH_2PCl_3]^+[AlCl_4]^-$$

Pentru stabilirea condițiilor optime de reacție s-au efectuat o serie de sinteze, în condiții anhidre, aub agitare energică, la temperatura de reflux. În tabelul 1 sunt prezentate condițiile de reacție și randamentele obținute, calculate față de triclorura de fosfor.

Condițiile de reacție considerate optime sunt următoarele:

a) mediul de reacție și materiile prime să fie anhidre, apa reacționând atât cu $AlCl_3$, cât și cu PCl_3 extrem de ușor. Triclorura de aluminiu să nu conțină urme de fier, deoarece acestea reduc puterea de complexare a clorurii de aluminiu [6], producând reduceri drastice ale randamentului (sinteza nr. 8 în care s-a lucrat cu triclorură de aluminiu tehnică).

b) triclorura de fosfor trebuie să fie proaspăt distilată, deoarece urmele de oxiclorură de fosfor formează un complex solid cu $AlCl_3$, ceea ce reduce randamentul în complexul util.

c) ordinea de adăugare a reactanților să fie următoarea: se introduce întâi triclorura de fosfor, apoi, sub agitare, triclorura de aluminiu, urmată de 1,2-dicloroetan.

Ing. GHEORGHE ILIA, ing. ADRIAN CĂPRIȚĂ, prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU și ing. MARIA ȚUGUI, Academia Română, Filiala Timișoara, Institutul de Chimie

d) timpul de reacție să fie cel necesar dizolvării complete a triclorurii de aluminiu în amestecul de reacție, mărirea timpului neducând la creșteri semnificative ale randamentului.

e) raportul molar între reactanți să fie 1,2-dicloroetan: PCl_3:$AlCl_3$ = 1:2:2,2.

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE SINTEZĂ ȘI RANDAMENTUL ÎN COMPLEX

Sinteza nr.	Reactanți,moli			PCl_3 distilat, moli	Randament, %
	1,2-dicloretan	PCl_3	$AlCl_3$		
1	1	1	1	0,6	40
2	1	1,5	1	0,85	65
3	1	2	1	1,3	70
4	1	1,5	1,5	0,64	86
5	1	1,5	2	0,6	90
6	1	2	2	1,04	96
7	1	2	2,2	1,02	98
8	1	2	2,2	1,5	50

Se presupune că formula reală a complexului obținut este de fapt:

	C	H	Cl	P
determinat, %	6,07	0,68	77,67	6,07
calculat, %	6,15	0,79	77,57	6,15

Sinteza 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil)

Complexul obținut în condițiile arătate formează 2-cloroetilfosfonatul de bis(2-cloroetil), la tratarea cu 2-cloroetanol, conform reacțiilor:

$$[ClCH_2CH_2PCl_3]^+[AlCl_4]^- + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow [ClCH_2CH_2P(O)Cl]^+[AlCl_4]^- + ClCH_2CH_2Cl^+ + HCl$$

$$[ClCH_2CH_2P(O)Cl]^+[AlCl_4]^- + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow [ClCH_2CH_2P(O)OCH_2CH_2Cl]^+[AlCl_4]^- + HCl$$

$$[ClCH_2CH_2P(O)OCH_2CH_2Cl]^+[AlCl_4]^- + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow [ClCH_2CH_2P(O)(OCH_2CH_2Cl)_2] . [AlCl_3] + HCl$$

Sinteza a fost realizată adăugând în picături 2-cloroetanolul, sub agitare și răcire, la complexul obținut în prima etapă, diluat cu clorură de metilen. După adăugarea alcoolului, amestecul se menține sub agitare pentru definitivarea reacției. În final, triclorura de aluminiu, aflată într-un complex neionic cu produsul de reacție, este îndepărtată prin hidroliză cu apă sau soluție HCl 6n. După separarea straturilor (stratul apos se extrage cu clorură de metilen care se adaugă stratului organic), stratul organic se supune distilării pentru îndepărtarea solventului și a 1,2-dicloroetanului format.

Pentru stabilirea condițiilor optime de reacție, s-au efectuat o serie de sinteze ale căror rezultate sunt prezentate în continuare.

Determinarea 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) s-a realizat gaz-cromatografic, prin comparație cu un etalon, în următoarele condiții:

- coloană de sticlă sau oțel inoxidabil, cu lungimea de 2 m și diametrul interior de 4 mm, umplută cu 10% DC 200 pe Chromosorb W-AW 80-100 mesh;
- temperatura injectorului 280°C;
- temperatura detectorului 250°C;

- temperatura coloanei 220°C;
- gaz purtător: hidrogen (presiune 1 at, debit 60 ml/min);
- injectarea probelor cu microsiringă de 60 µl.

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele unor sinteze efectuate cu diferite rapoarte molare între reactanți. Temperatura amestecului de reacție în timpul adăugării 2-cloroetanolului a fost menținută între 0-5°C prin controlul debitului de adăugare a alcoolului, astfel că timpul necesar adăugării este de 1,5 h. Menținerea unei temperaturi scăzute este impusă de necesitatea evitării reacțiilor secundare. Mărirea timpului de adăugare peste 2 h nu mărește substanțial randamentul. Perfectarea reacției s-a realizat prin menținerea masei de reacție sub agitare la 20°C timp de 3 h.

Tabelul 2

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR ASUPRA RANDAMENTULUI

Sinteza nr.	Complex, moli	2-cloroetanol, moli	Randament, %
1	1	3	50
2	1	3,5	52
3	1	4	67
4	1	4,5	73
5	1	5	79
6	1	5,5	85
7	1	6	88

Raportul molar optim complex: alcool este 1:6. Menținând acest raport a fost urmărită influența timpului de perfectare asupra randamentului la 20°C (fig. 1). Rezultatele indică faptul că mărirea timpului de perfectare peste 3 h nu mărește semnificativ randamentul.

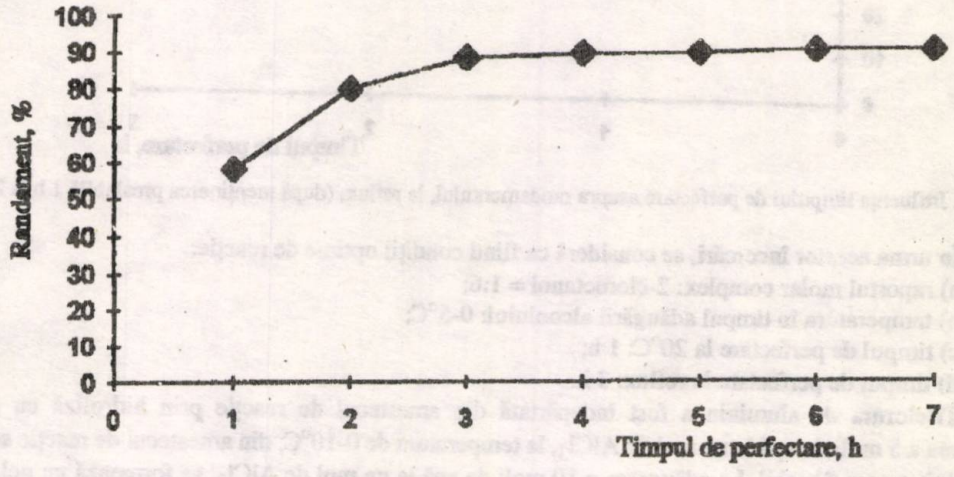


Fig. 1. Influența timpului de definitivare asupra randamentului (la 20°C)

În figura 2 este prezentată influența timpului de perfectare asupra randamentului, în condițiile creșterii temperaturii la refluxul clorurii de metilen, după o menținere prealabilă de 3 h la 20°C.

În figura 3 este prezentată influența timpului de perfectare asupra randamentului, în condițiile creșterii temperaturii la refluxul solventului, după o menținere prealabilă de o oră la 20°C.

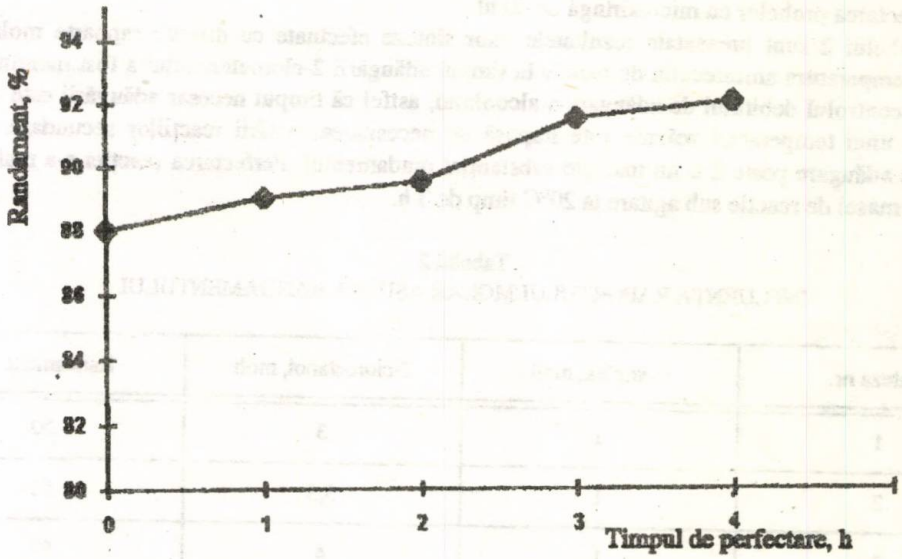


Fig. 2. Influența timpului de perfectare asupra randamentului, la reflux (după menținere prealabilă 3 h la 20°C)

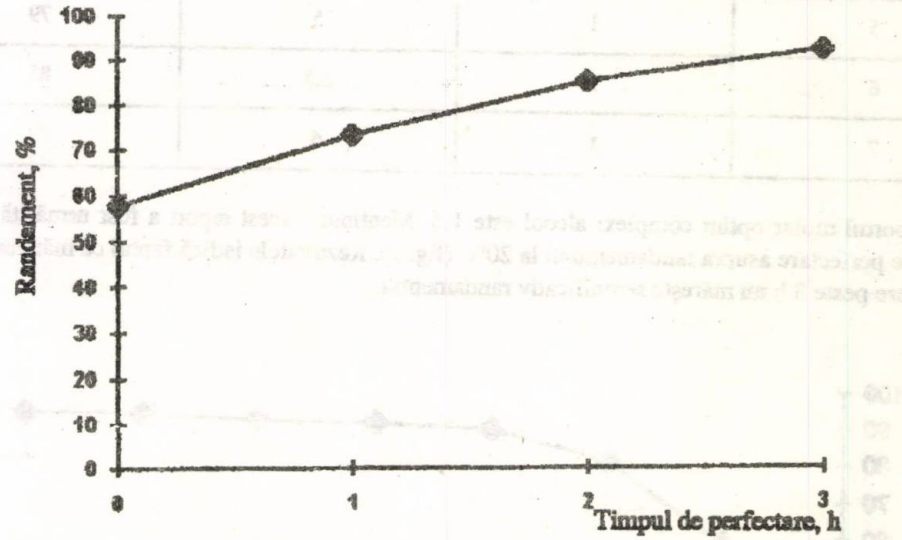


Fig. 3. Influența timpului de perfectare asupra randamentului, la reflux, (după menținerea prealabilă 1 h la 20°C)

În urma acestor încercări, se consideră ca fiind condiții optime de reacție:

a) raportul molar complex: 2-cloroetanol = 1:6;

b) temperatura în timpul adăugării alcoolului: 0-5°C;

c) timpul de perfectare la 20°C: 1 h;

d) timpul de perfectare la reflux: 3 h.

Triclorura de aluminiu a fost îndepărtată din amestecul de reacție prin hidroliză cu apă. La adăugarea a 5 moli de apă la un mol de $AlCl_3$, la temperatura de 0-10°C, din amestecul de reacție se separă un precipitat greu filtrabil. La adăugarea a 10 moli de apă la un mol de $AlCl_3$, se formează un gel, a cărui solubilitate crește odată cu creșterea cantității de apă adăugată, astfel încât, la adăugarea a 35 moli de apă/ mol $AlCl_3$, tot precipitatul format inițial este dizolvat.

Stratul organic obținut după separarea straturilor și extracția celui apos cu clorură de metilen, este supus unei distilări la presiune normală, temperatura în blaz ajungând la 80°C, apoi unei distilări sub vid (40-50 mm Hg, la 80°C). Se obține un produs cu următoarea compoziție:

- 2 - cloroetilfosfonat de bis(2-cloroetil) 80-82%;

- 1,2 - dicloroetan 8%;
- 2 - cloroetanol 4%;
- produşi secundari 6-8%.

Datorită importanţei deosebite a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) ca intermediar în sinteza acidului 2-cloroetilfosfonic [1], s-au efectuat o serie de sinteze la scară micropilot. Sinteza complexului a fost realizată într-un balon de sticlă de 10 l, reacţia cu 2-cloroetanolul într-unul de 20 l, hidroliza triclorurii de aluminiu într-unul de 50 l şi distilarea finală într-un blaz de 20 l. Utilizând un raport molar complex: alcool = 1:5 (pentru a micşora consumul de 2-cloroetanol a cărui recuperare, datorită solubilităţii în apă, este dificilă), s-a obţinut un produs tehnic cu concentraţia în ester de 75% cu un randament mediu de 80%.

Concluzii

Metoda prezentată permite obţinerea, cu bune randamente, a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil), corespunzător calitativ pentru sinteza acidului 2-cloroetilfosfonic, compus valoros, cu largi aplicaţii în agricultură ca regulator de creştere a plantelor.

2-cloroetilfosfonatul de bis(2-cloroetil) astfel obţinut a fost utilizat cu rezultate bune pentru sinteza în laborator şi la scară micropilot a acidului 2-cloroetilfosfonic [1].

Bibliografie

1. CĂPRIŢĂ, A., ILIA, G. şi ŢUGUI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, 1995, p. 117
2. NEAMŢU, G. şi IRIMIE, F., Fitoregulatori de creştere, Ed. Ceres, Bucureşti, 1991
3. NICKELL, L.G., Plant Growth Regulators, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 1982
4. CLAY, J.P., J. Org. Chem., **16**, 1951, p. 892
5. KINNEAR, A.M. şi PERREN, E.A., J. Am. Chem. Soc., 1952, p. 3437
6. HOFFMAN, F.W. şi SIMMONS, T.C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3570

Intrat în redacţie: 18 IV 1993

În perioada 25 - 30 august 1996 va avea loc la Sydney - Australia

Al 10-lea Simpozion Internaţional de Biotehnologie
(10th International Biotechnology Symposium)

Informaţii: Symposium Secretariat
GPO Box 128, Sydney NSW 2001, Australia
Tel.: +61/2/262 - 2277
Fax: +61/2/262 - 2323

DANIELA GAVRILIU
SIMONA STOIA
OVIDIU MAIOR

Sinteza şi studiul activităţii antimicrobiene ale unor săruri cuaternare de amoniu din clasa fenoxatiinei

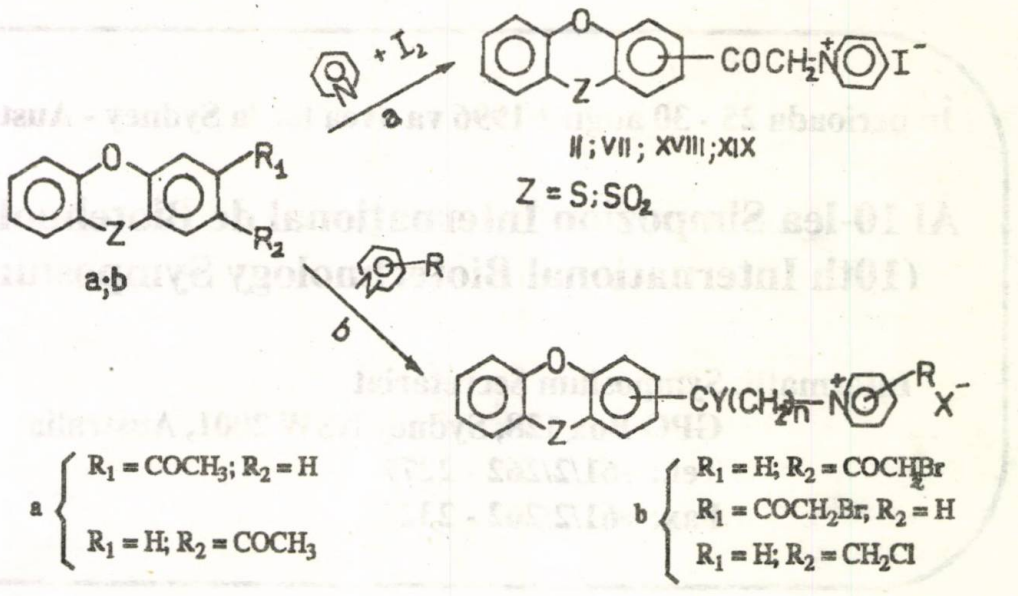
C.Z.: 547.821:615

Antimicrobian activity has been studied on nineteen substances of phenoxathiin class (ten of which not yet described in literature) evincing the fact that the oxidising of the sulphur atom in position 10 leads to a severe discrease in antibacterian activity.

În continuarea unor cercetări care au evidenţiat acţiunea antimicrobiană a unor derivaţi din clasa fenoxatiinei [1-5], în această lucrare s-a urmărit stabilirea unei corelaţii între structura chimică şi activitatea antibacteriană a unor săruri cuaternare de amoniu. Pornind de la 2-clorometilfenoxatiină [6], 2- şi 3-ω-bromoacetilfenoxatiină [6-7] prin tratarea cu piridină, chinolină sau α-; β-; γ-picolină s-au obţinut produşii de reacţie corespunzătoi, cu randamente de 70-90%.

Iodurile cuaternare pot fi obţinute şi prin reacţie King, folosind ca materie primă 2-respectiv 3-acetil-fenoxatiină [6,8].

Pentru a studia efectul oxidării atomului de sulf din molecula fenoxatiinei asupra activităţii antimicrobiene, au fost sintetizate şi săruri cuaternare rezultate din reacţia piridinei, α-; β-picolinei cu 2-clorometil-fenoxatiin-10, 10-dioxid [9], respectiv prin reacţia King aplicată pe acetilfenoxatiin-10, 10-dioxizii corespunzători [12], [8] (schema I).

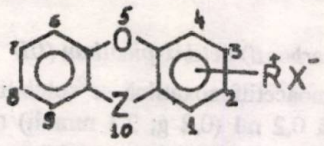


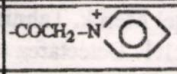
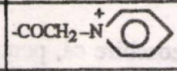
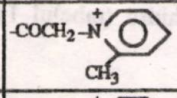
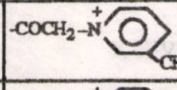
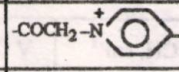
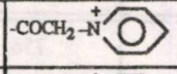
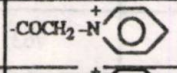
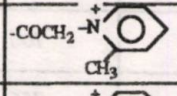
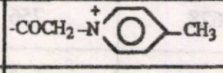
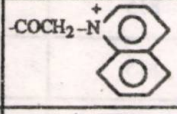
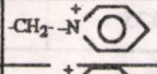
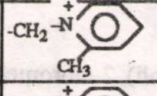
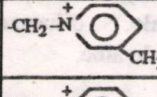
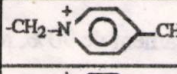
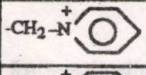
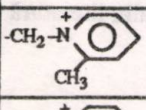
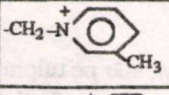
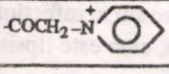
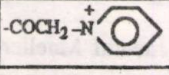
Schema I

Biochim. DANIELA GAVRILIU şi prof. dr. OVIDIU MAIOR, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie. Biochim. SIMONA STOIA, Universitatea Sibiu, Facultatea de Chimie Alimentară

Tabelul 1

STRUCTURA CHIMICĂ A COMPUȘILOR TESTAȚI BIOLOGIC .



Compusul	R		Z	X	t.t. °C	Ref.
	poziția 2	poziția 3				
I			S	Br	-	6
II			S	I	-	6
III			S	Br	232-234	-
IV			S	Br	224-225	-
V			S	Br	251-252	-
VI			S	Br	234-236	-
VII			S	I	-	8
VIII			S	Br	216-218	-
IX			S	Br	226-227	-
X			S	Br	232-234	-
XI			S	Cl	-	6
XII			S	Cl	212	-
XIII			S	Cl	229-231	-
XIV			S	Cl	144	-
XV			SO_2	Cl	-	6
XVI			SO_2	Cl	-	9
XVII			SO_2	Cl	-	9
XVIII			SO_2	I	230-231	12
XIX			SO_2	I	-	8

Partea experimentală

Sinteza bromurii de 1-/(2-fenoxatiinilcarbonil)metil/α-picoliniu (III)

0,25 g (0,77 mmoli) 2-ω-bromoacetilfenoxatiină se solubilizează la cald în 7 ml izopropanol anhidru. La această soluție se adaugă 0,2 ml (0,2 g; 2,1 mmoli) α-picolină. Amestecul de reacție se refluxează pe baie marină timp de 30 min, iar la răcire precipită produsul de reacție, care se filtrează la presiune redusă și se spală cu 1 ml eter etilic. Se obțin 0,3 g (Rd=93,7%).

S teoretic, % = 7,72 S exp., % = 7,97

Rf = 0,3

- Cromatografia în strat subțire (CSS) s-a efectuat pe plăcuțe cu silicagel Merck. Tehnica de lucru a fost unidimensională. Eluția s-a realizat în sistemul butanol:acid acetic: apă-4:1:1. Detectarea spoturilor s-a făcut cu H_2SO_4 concentrat.

Sinteza compușilor IV-VI și VIII-X s-a realizat în mod analog cu deosebire că, pentru obținerea derivaților din poziția 3 ai fenoxatiinei, s-a utilizat ca solvent toluen anhidru (tabelul 1). Parametrii spectrali IR pentru compușii III-IV și VIII-X sunt trecuți în tabelul 2.

Tabelul 2

PARAMETRII SPECTRALI PENTRU COMPUȘII III-IV, VIII-X

Compus	ν C=O, cm^{-1},	ν C=N, cm^{-1}	γ2CH, cm^{-1}	γ4CH, cm^{-1}	ν C-O-C, cm^{-1}
III	1688	1630	758	825	1240
IV	1686	1625	763	830	1222
V	1678	1640	760	830	1240
VI	1683	1628	756	833	1240
VIII	1675	1622	760	815	1227
IX	1682	1640	765	815	1240
X	1675	1620	758	825	1225

Sinteza clorurii de 1(2-fenoxatiinilmetil) α-picoliniu (XII)

Se adaugă 2,5 ml (2,5 g; 26 mmoli) α-picolină peste 1,5 g (6 mmoli) 2-clorometilfenoxatiină. Soluția clară obținută, până a doua zi se transformă într-o masă densă de cristale. Se diluează cu eter etilic anhidru și se filtrează. Se obțin 1,7 g (Rd = 82,5%) produs, sub formă de cristale albe.

N teoretic, % = 4,09 N exp., % = 4,10

Sinteza compușilor XIII și XIV s-a realizat în mod analog, cu un randament de 90%, respectiv 70%.

$N\ teoretic_{XIII}$, % = 4,09 $Nexp._{XIII}$, % = 3,89

$N\ teoretic_{XIV}$, % = 4,09 $Nexp._{XIV}$, % = 3,80

Prepararea compușilor I-II, VII și XV-XIX s-a realizat conform datelor din literatură [6, 9-10].

Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 în KBr.

Punctele de topire au fost determinate la un aparat Boetius.

Rezultate și discuții

În această lucrare s-a efectuat screeningul antimicrobian a 19 compuși, atât pe tulpini standard, cât și pe germeni patogeni gram pozitivi și gram negativi izolați clinic din diverse surse infecțioase.

La testele bacteriologice s-a utilizat ca solvent N,N-dimetilformamida, care este lipsit de activitatea antimicrobiană proprie.

Pentru testele difuzimetrice s-a utilizat mediul Mueller-Hinton *p*H=7,2, suplimentat cu sânge de berbec în cazul streptococilor [10]. Pentru prepararea inoculului s-a folosit mediul lichid de bulion glucozat.

Activitatea antibacteriană a fost determinată prin metoda zonei de inhibiție [11] pe plăci cu mediu

Mueller-Hinton, încărcătura de substanță chimică de testat fiind de 200 µg/disc sau respectiv 100 µg/disc. Discurile impregnate, având diametrul de 5 mm, au fost depuse plăci însămânțate cu bacterii. După incubare peste noapte la 37°C, s-a citit diametrul zonei de inhibiție (în mm, inclusiv diametrul discului), măsurătoarea executându-se pe două sau trei direcții diferite.

Pentru fiecare placă Petri s-au utilizat și antibiotice de comparație, ampicilina (10 µg/microcomprimat) și canamicina (30 µg/microcomprimat). Rezultatele experimentale s-au exprimat prin diametrul zonei de inhibiție (mm) produs de fiecare substanță față de izolatele clinice bacteriene. Pentru verificare s-a exprimat și diametrul zonei de inhibiție observat la tulpini de referință, testate în aceleași condiții ca și germenii de cercetat (tabelul 3).

Tabelul 3

ACTIVITATEA ANTIBACTERIANĂ PENTRU COMPUȘII I-X, XVIII-XIX

Compuși testați / Tulpini microbiene	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XIX	XVIII	Ampicilina[1]	Canamicina[2]
Staph. aureus 13204	18[a]	10[a]	15[a]	15[a]	16[a]	16[a]	-	18[a]	17[a]	8[a]	-	-		
Staph. Oxford 10279	15[a]	14[a]	18[a]	17[a]	17[a]	15[a]	-	17[a]	12[a]	7[a]	-	-		
Pseudomonas aeruginosa 13202	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
E. coli 13203	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Staph. aureus (secr. otică)	14[a]	12[a]	14[b]	12[b]	16[a]	18[a]	7[a]	20[a]	18[a]	7[a]	-	-	20	24
Staph. aureus (secr. nazală)	14[a]	10[a]	12[b]	12[b]	12[a]	15[a]	7[a]	15[a]	12[a]	7[a]	-	-	15	22
Staph. aureus (secr. uretrală)	20[a]	15[a]	14[a]	12[a]	20[a]	20[a]	12[a]	20[a]	20[a]	14[a]	-	-	20	29
Staph. aureus (puroi)	15[a]	10[a]	14[a]	15[a]	16[a]	12[a]	-	15[a]	15[a]	8[a]	-	-	-	-
Streptococcus haemolyticus B (puroi)	15[a]	12[a]	15[b]	12[b]	14[a]	12[a]	8[a]	17[a]	15[a]	8[a]	-	-		
E. coli	7[a]	7[a]	-	-	10[a]	8[a]	-	10[a]	11[a]	-	-	-	-	22
Shigella Sonnei	7[a]	-	-	-	11[a]	10[a]	-	10[a]	12[a]	-	-	-	-	26
Shigella Flexneri	10[a]	8[a]	-	-	10[a]	8[a]	-	8[a]	7[a]	-	-	-	-	26
Pseudomonas aeruginosa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21
Proteus vulgaris	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salmonela enteritidis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29

Notă:
a = pt. sol. 10 mg/ml (200 µg/disc)
b = pt. sol. 5 mg/ml (100 µg/disc)
1 = 0,5 mg/ml (10 µg/microcomprimat ampicilină)
2 = 1,5 mg/ml (30 µg/microcomprimat canamicină)
- = absența acțiunii antimicrobiene

Din datele microbiologice (tabelele 3 și 4) se poate trage concluzia că substanțele cercetate prezintă

o activitate antimicrobiană semnificativă, în special față de bacterii gram-pozitive.

Urmărind comparativ activitatea antimicrobiană a compușilor I, II și VI, VII se observă că substituirea în sărurile cuaternare ale anionului brom cu anionul iod, duce la scăderea activității biologice atât pentru derivații fenoxatiinici substituiți în poziția 2, cât și pentru cei din poziția 3.

Studiind activitatea antimicrobiană pentru derivații fenoxatiinici ai poziției 2, față de analogii lor din poziția 3, se constată, în cazul iodurilor cuateranre, o scădere semnificativă pentru derivatul substituit în poziția 3 (tabelul 3 - compusul VII), față de analogul lui II. Pentru bromurile cuaternare I și VI activitatea biologică este relativ aceeași, indiferent de poziția substituentului (2 sau 3) pe nucleul fenoxatiinic.

Din datele conținute în tabelul 3 s-a evidențiat o activitate foarte bună față de bacterii gram-pozitive ale compușilor II-V și VIII, iar în unele cazuri chiar și față de bacterii gram-negative. De asemenea, se observă că sărurile cuaternare cu α și respectiv γ-picolină (compușii III, V, VIII, IX) prezintă o activitate biologică mult mai bună decât sărurile obținute cu β-picolină sau chinolină (compușii IV și X).

Prin cuaternizarea cu piridină, α-; β-; γ-picolină a 2-clorometilfenoxatiinei sau a 2-ω-bromoacetil-fenoxatiinei, se constată obținerea unor compuși mult mai activi, pe E. coli și Staphylococcus Oxford, în cazul 2-clorometilfenoxatiinei (tabelele 3 și 4).

Tabelul 4

ACTIVITATEA ANTIBACTERIANĂ PENTRU COMPUȘII XI-XVII

Compus	Concentrație	Staph. Oxford 80	E. coli 14	B. Subtilis Colțea
XI	C_1	18	16	32
	C_2	13	14	25
	C_3	10	12	25
XII	C_1	22	15	30
	C_2	7	7	24
	C_3	-	-	-
XIII	C_1	22	15	30
	C_2	12	-	24
	C_3	9	-	-
XIV	C_1	21	14	40
	C_2	10	9	35
	C_3	-	-	21
XV	C_1	-	-	-
	C_2	-	-	-
	C_3	-	-	-
XVI	C_1	-	7	-
	C_2	-	-	-
	C_3	-	-	-
XVII	C1	12	7	-
	C2	-	-	-
	C3	-		-

Notă:

C_1 - soluție 10 mg/ml;
C_2 - soluție 2,5 mg/ml;
C_3 - soluție 0,6 mg/ml;
– = absența acțiunii antimicrobiene

În general se constată o activitate foarte scăzută sau nulă pe bacterii gram-negative a tuturor compușilor testați, observându-se totuși o oarecare sensibilitate a unor tulpini de E. coli și Shigella față de compușii V, VIII-IX și XI-XIV. După cum se constată aceste două tulpini, izolate clinic, sunt rezistente față de ampicilină, nedezvoltând nici o zonă de inhibiție, fiind însă sensibile față de canamicină.

Oxidarea atomului de sulf din poziția 10 a nucleului fenoxatiinic duce la scăderea drastică sau

totală a activității antimicrobiene. Astfel compușii II și VII, din care primul are o foarte bună activitate antimicrobiană, devin prin oxidarea atomului de sulf total inactivi atât față de bacterii gram-pozitive, cât și gram-negative.

Concluzii

- Au fost sintetizați și caracterizați un număr de 10 compuși noi din clasa fenoxatiinei.
- Au fost testați "in vitro" atât pe tulpini standard, cât și pe tulpini izolate clinic un număr de 19 compuși, evidențiindu-se acțiunea antimicrobiană semnificativă față de germenii gram-pozitivi.
- Oxidarea atomului de sulf din poziția 10 a nucleului fenoxatiinic duce la scăderea drastică a activității antibacteriene la toți compușii testați.

Bibliografie

1. EVERITT, L. și SULLIVAN, M.X., J. wash. Acad. Sci., **30**, 1941, p. 457; Chem. Abstr., **35**, 1941, p. 1088
2. IRIE, T., Bull. Inst. Phys. Chem. Research., **20**, 1941, 150; Chem. Abstr. **36**, 1942, p. 2881
3. TOMITĂ, M. și WATANABE, W., J. Pharm. Soc. Japan, **71**, 1951, p. 1204; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 7618
4. GEIGY, I.R., A.G. Brevet Anglia 536011 apr. **30**, 1941; Chem. Abstr., **36**, 1942, p. 1617
5. MAIOR, O., Rev. Chim. (București), **20**, 1969, p. 593
6. VASILIU, G. și MAIOR, O., Anal. Univ. București, **1**, nr. 13, 1964, p. 103
7. GAVRILIU, D. și MAIOR, O., date nepublicate
8. GAVRILIU, D. și MAIOR, O., Anal. Univ. Craiova , seria Chimie, **I**, 1995, p. 103
9. MAIOR, O. și GIOABA, A., Anal. Univ. București, **22**, 1973, p. 47
10. BALS, M., Terapia infecției, ediția II, Ed. Medicală, București, 1984, p. 297
11. BILBIE, V. și POZSGI, N., Bacteriologia medicală, **II**, Ed. Medicală, București, 1984, p. 343
12. ZĂVOIANU, D. și MAIOR, O., Rev. Chim. (București), **21**, 1970, p. 393

Intrat în redacție: 21 XI 1995

KEMIA 96 (Finnish Chemical Congress and Exhibition)
Al 46-lea Congres Anual de Chimie și Expoziție din Finlanda
KEMIA 96
12 - 14 noiembrie Helsinki

Organizator: Asociația Societăților de Chimie din Finlanda,
Hietaniemenkatu 2, FIN-00100 Helsinki, Finlanda
Fax intl. +358 0 408 780,
Tel. intl. +358 0 454 2040

ANCA DUŢĂ
DAN GEANĂ

Ecuaţii cubice de stare aplicate în studiul sistemelor binare care conţin *n*-alcani

C.Z.: 541.123.2:547.21

Two equations of state are used in the calculation of vapour-liquid equilibrium in binary systems that contain n-alkanes at high pressure. The equations of state are GEOS (D.Geană, 1986) and Peng-Robinson (1976). An "interaction parameter", used in the mixing rules, is obtained by regression on binary data of the investigated systems. Differences are found in the calculated phase diagrams when two types of regression functions are used, and it is obvious that the function based on pressure leads to better results. Although not much, the "interaction parameter" is temperature dependent. It also depends on the length of the carbon chain in the alkane molecule.

Ecuaţiile de stare sunt utilizate în descrierea proprietăţilor fluidelor, deoarece oferă o modalitate relativ simplă pentru calculele de dimensionare şi proiectare a instalaţiilor de separare. Ecuaţiile cubice de stare sunt cel mai mult folosite, deoarece performanţele lor s-au dovedit bune în descrierea proceselor la echilibru în care sunt implicate o varietate largă de sisteme şi datorită capacităţii lor de predicţie.

Lucrarea utilizează o ecuaţie cubică generală de stare (Geană, 1986 [1-3]), în investigarea echilibrelor lichid-vapori în sisteme binare ce conţin *n*-alcani, până la *n*-decan. Este studiată posibilitatea de utilizare a ecuaţiei în descrierea echilibrelor pe un interval larg de valori de temperatură, pentru un număr mare de sisteme, comparativ cu o altă ecuaţie cubică de stare, ecuaţia Peng-Robinson, ale cărei performanţe în domeniul amestecurilor de alcani sunt recunoscute. În descrierea echilibrelor de faze se utilizează reguli de amestecare de tip van der Waals, corectate cu un "parametru de interacţiune", estimat prin regresie asupra datelor experimentale binare ale sistemelor investigate.

Lucrarea studiază modul în care alegerea funcţiei de regresie (şi implicit valoarea parametrului de interacţiune) influenţează calitatea reprezentării echilibrelor între faze. Ca urmare, se testează două funcţii bazate pe "constante de echilibru", respectiv pe presiuni de echilibru.

Studiul s-a realizat prin calcularea diagramelor *P-X, Y* la diferite temperaturi şi compararea lor cu diagramele de faze experimentale. S-a investigat modul în care temperatura şi dimensiunea (mărimea) moleculelor componenţilor influenţează valoarea parametrului de interacţiune.

Procedura de calcul

Ecuaţia de stare GEOS (D. Geană, 1986) este o formă cubică generală pentru ecuaţiile de tip van der Waals şi a fost prezentată în lucrările [1-3]. Ecuaţia cuprinde patru parametri, dintre care unul dependent de temperatură şi este de forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2+c} \qquad (1)$$

Ing. ANCA DUŢĂ, Universitatea "Transilvania", Braşov, Facultatea de Chimie
Prof.dr.ing. DAN GEANĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Funcția de temperatură implicată de parametrul "a" este:

$$a(T) = a\beta(T_r) \text{ cu } \beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{2}$$

Parametrii *a, b, c, d* pentru componenții puri se pot calcula pe baza condițiilor de punct critic, expresiile astfel obținute depinzând numai de datele P_c, T_c, Z_c și de parametrii m și α_c.

α_c poartă numele de criteriul Riedel și este de forma:

$$\alpha_c = (\partial P_r/\partial T_r)_{V_r} \quad \text{la } T_r = 1, P_r = 1, V_r = 1 \tag{3}$$

$$a = \frac{R^2T_c^2}{P_c}\,\beta(T_r)\,[1-(1+m)/(\alpha_c+m)]^3 \tag{4}$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c}\,[Z_c-(1+m)/(\alpha_c+m)] \tag{5}$$

$$c = \frac{R^2T_c^2}{P_c^2}\,[1-(1+m)/(\alpha_c+m)]^2\,[(1+m)/(\alpha_c+m)-0,25] \tag{6}$$

$$d = \frac{RT_c}{P_c}\,\{Z_c-[1-(1+m)/(\alpha_c+m)]/2\} \tag{7}$$

Datele critice sunt disponibile pentru seria *n*-alcanilor [3], sau se pot calcula pe baza relațiilor date de Tsonopoulous [4].

Ecuația Peng-Robinson, utilizată pentru comparație, este [5]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+b)^2-2b^2} \tag{8}$$

Considerând ecuația Peng-Robinson ca un caz particular al ecuației GEOS, parametrii se vor calcula după cum urmează:

$$a(T) = a\alpha(T_r) \tag{9}$$

cu:

$$\alpha(T_r) = [1+m_{PR}(1-T_r^{1/2})]^2 \qquad a = 0,45724\ R^2T_c^2/P_c \tag{10}$$

unde m_{PR} este o funcție de factorul acentric, ω:

$$m_{PR} = 0,37464 + 1,54226\ \omega - 0,26992\ \omega^2 \tag{11}$$

$$b = 0,0778\ RT_c/P_c \qquad c = -2b^2 \qquad d = -b \tag{12}$$

Pentru a obține valori ale volumelor fazelor în bună concordanță cu date experimentale, parametrii *m* și α_c ai ecuației GEOS au fost estimați din date experimentale de pe curba de saturație (presiune–volum lichid) a componenților puri, utilizând o funcție obiectiv de tipul:

$$S(\alpha_c, m) = \sum_i^{NEX}\left[\left(\frac{P_i^{exp}-p_i^{calc}}{d_p}\right)^2 + \left(\frac{V_{l,i}^{exp}-V_{l,i}^{calc}}{d_V}\right)^2\right] \tag{13}$$

Deviațiile standard alese sunt:

$$d_p = 10^{-2}P^{exp};\ d_v = 10^{-2}V_1^{exp} \tag{14}$$

Pentru amestecuri multicomponente, indiferent de natura ecuației utilizate, parametrii ecuației devin "constante de amestec", care se calculează utilizând parametrii componenților puri, mediați pe baza unor așa-numite "reguli de amestecare".

În lucrarea de față s-au utilizat reguli pătratice de amestecare pentru parametrii *a* și *c* și reguli lineare pentru *b*, respectiv *d*:

$$a = \Sigma_i \Sigma_j X_i X_j a_{i,j} \tag{14a}$$

$$b = \Sigma_i X_i b_i \tag{14b}$$

$$c = \Sigma_i \Sigma_j X_i X_j c_{i,j} \tag{14c}$$

$$d = \Sigma_i X_i d_i \tag{14d}$$

unde:

$$a_{i,j} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - \theta_{i,j}) \tag{15a}$$

$$c_{i,j} = \pm(|c_i| \cdot |c_j|)^{1/2} \quad \text{cu "+" pentru } c_i, c_j > 0 \text{ și "–" pentru } c_i \text{ sau } c_j < 0. \tag{15b}$$

Expresia parametrului "*a*" pentru amestecuri prezintă, alături de medierea pătratică, și un termen corectiv, $(1-\theta_{i,j})$, în care parametrul "$\theta_{i,j}$" poartă numele de "parametru de interacțiune". Valorile "parametrului de interacțiune", $\theta_{i,j}$, s-au estimat pe baza datelor experimentale pe curbele de echilibru (presiune - compoziție), printr-un calcul de minimizare al unei funcții obiectiv [8,9].

Lucrarea de față utilizează două funcții obiectiv:

a) o funcție bazată pe "constantele de echilibru" $K_{i,j}$:

$$FOBK = \sum_{i}^{NEX} \sum_{j}^{NC} \left(\frac{K_{ij}^{exp} - K_{ij}^{calc}}{K_{ij}^{calc}} \right)^2 \tag{16}$$

unde:

$$K_{ij}^{exp} = \frac{Y_{ij}^{exp}}{X_{ij}^{exp}} \; ; K_{ij}^{calc} = \frac{\phi_{ij}^{L}(T,P,X_{ij}^{exp})}{\phi_{ij}^{V}(T,P,Y_{ij}^{exp})} \tag{17}$$

unde $\phi_{i,j}$ reprezintă coeficientul de fugacitate al componentului *j* din setul de date *i*;

b) o funcție bazată pe presiuni de echilibru:

$$FOBP = \sum_{j}^{NEX} \left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 \tag{18}$$

Descrierea proprietăților fazelor aflate în echilibru se face cu ajutorul ecuațiilor cubice prin modelul "fugacitate" relativ la ambele faze. Formalismul matematic legat de calculul fugacităților cu ajutorul ecuației GEOS a fost cel prezentat pe larg în lucrările [1,2]. Ecuația Peng-Robinson a fost considerată ca un caz particular al ecuației GEOS, astfel încât a beneficiat de aceeași tratare matematică.

Calculele de echilibru efectuate au fost de tip "Bubble point"; s-au efectuat calcule de presiuni de echilibru la temperatura constantă, de tip "Bubble P", în care se consideră cunoscută temperatura, T și compoziția fazei lichide, X, determinându-se presiunea de echilibru, P și compoziția fazei de vapori, Y.

Rezultate și discuții

Sisteme binare ce conțin n-alcani

În această lucrare s-au utilizat în calculul echilibrelor lichid-vapori sisteme binare ce conțin *n*-alcani până la *n*-decan. S-au discutat următoarele categorii de sisteme:

I Sisteme binare de *n*-alcani în care un component este metanul;

II Sisteme binare de *n*-alcani în care un component este etanul;

III Sisteme binare CO_2 – *n*–alcan;

IV Sisteme binare azot–*n*–alcan.

Tabelul 1 sintetizează sistemele binare tratate în această lucrare, temperaturile pentru care s-au efectuat predicții, precum și sursele bibliografice ce au fost utilizate pentru identificarea de date experimentale ce au slujit la estimarea parametrilor de interacțiune și la aprecierea calității modelării.

Tabelul 1

SETURILE DE DATE BINARE UTILIZATE ÎN STUDIU

Sistem	Nr.	Temperatura, K	Număr de date experimentale	Sursa bibliografică
0	1	2	3	4
A. Metan-etan	1	190,89	16	[10]
B. Metan-propan	1	190,94	11	[11]
	2	344,27	5	[12]
C. Metan-butan	1	190,94	6	[13]
	2	233,19	10	[13]
	3	255,39	13	[13]
	4	277,39	14	[13]
	5	344,27	5	[14]
D. Metan-pentan	1	233,94	7	[15]
	2	273,15	10	[15]
	3	344,27	15	[16,17]
E. Metan-hexan	1	190,51	12	[18]
	2	273,15	20	[18]
	3	344,27	10	[19]
F. Metan-heptan	1	277,02	14	[20]
	2	344,27	15	[20]
	3	410,94	13	[20]
G. Metan-octan	1	298,25	5	[21]
	2	323,15	5	[21]
	3	373,15	5	[21]
H. Metan-decan	1	348,17	10	[22]
	2	373,17	10	[22]
	3	436,17	7	[22]
I. Etan-propan	1	202,17	15	[23]
	2	303,16	20	[24]
	3	323,17	20	[24]
	4	343,17	7	[24]
	5	363,17	9	[24]
J. Etan-butan	1	303,17	11	[25]
	2	323,17	14	[25]
	3	343,17	7	[25]
	4	363,17	11	[25]
K. Etan-heptan	1	366,5	4	[26]
L. Etan-decan	1	377,61	7	[27]
	2	410,94	7	[27]
	3	448,28	6	[27]
	4	510,94	6	[27]
M. Metan-CO_2	1	203,17	10	[28]
	2	219,27	11	[28]
	3	250,02	10	[29]

0	1	2	3	4
N. Etan-CO_2	1	222,05	12	[30]
	2	250,02	13	[29]
O. Propan-CO_2	1	244,28	10	[31]
	2	277,61	9	[32]
	3	327,61	12	[32]
P. Butan-CO_2	1	228	6	[33]
	2	273,61	13	[34]
	3	344,27	15	[35]
Q. Pentan-CO_2	1	344,27	10	[36]
	2	377,61	6	[36]
R. Decan-CO_2	1	377,61	7	[37]
	2	510,94	6	[37]
S. Metan-azot	1	126,27	8	[38]
	2	149,83	9	[38]
T. Etan-azot	1	149,83	12	[39]
	2	200,02	9	[40]
	3	260,01	7	[40]
U. Propan-azot	1	230,02	9	[40]
	2	260,03	9	[40]
	3	273,16	6	[41]
	4	290,16	13	[42]
V. Pentan-azot	1	344,28	9	[42]
	2	377,61	9	[42]
W. Decan-azot	1	377,61	5	[43]

Tabelul 2

PARAMETRII COMPONENȚILOR PURI

Compo-nent	α_c	m	T_c, K	P_c, bar	V_c, cm^3/mol	$AAD\%$, P_s	$AAD\%$, V_L	$AAD\%$, V_v	$AAD\%$, $1PV$
Metan	5,9986	0,1571	190,6	45,95	98,92	1,52	2,34	2,25	2,7
Etan	6,3774	0,2596	305,3	48,71	147,06	1,33	3,31	1,95	3,17
Propan	6,7138	0,2984	369,9	42,47	200,00	1,47	3,37	2,03	3,48
Butan	7,0239	0,2973	425,2	37,97	254,68	1,42	1,72	2,45	3,74
Pentan	7,3364	0,3254	469,8	33,76	310,88	1,44	2,07	2,15	4,55
Hexan	7,584	0,3918	507,9	30,32	368,45	1,45	3,06	2,61	3,93
Heptan	7,9129	0,382	540,0	27,20	428,04	1,21	2,06	2,67	5,1
Octan	8,1067	0,4253	569,3	24,93	490,90	1,16	2,22	2,40	3,32
Decan	8,5727	0,5136	617,7	21,05	590,00	-	-	-	-
CO_2	7,0517	0,3146	304,2	73,83	94,44	1,12	1,64	2,62	1,63
Azot	6,1145	0,1944	126,2	34,00	89,21	1,51	2,54	2,81	3,43

Tabelul 2 prezintă valorile parametrilor m şi α_c pentru componenţii puri, alături de datele critice experimentale provenite din [3]. Pentru parametrii α_c şi m estimaţi pe baza funcţiei obiectiv (13) s-au determinat abaterile absolute medii, *AAD%* , ale următoarelor mărimi: presiune de saturaţie P_s, volumul molar al fazei lichide V_L, volumul molar al fazei de vapori, V_v, volumul molar izoterm al fazei lichide, $1PV$ [44]. Pentru decan, datele critice şi parametrii m şi α_c s-au calculat pe baza relaţiilor Tsonopoulos [4]; abaterile medii nu s-au putut calcula, lipsind datele experimentale.

Cu ajutorul ecuaţiilor (1) şi (9) şi utilizând funcţiile de regresie (16) şi (18) s-au determinat "parametrii de interacţiune", θ_{ij}, ce s-au folosit apoi în calcule de tip "Bubble P" pentru sistemele menţionate. Calitatea modelărilor rezultate a fost apreciată prin calculul erorii relative medii în presiune, ERP%, al erorii absolute în Y, $\Delta Y\%$ şi al abaterii absolute medii în "constantele de echilibru", AADK1% şi AADK2%.

Tabelul 3 cuprinde valorile acestor erori mediate pe fiecare tip de sistem investigat cu ajutorul ecuaţiei *GEOS (1)* atunci când s-a utilizat funcţia de regresie (16) - *FOBK* - respectiv funcţia de regresie (18) - *FOBP*.

Tabelul 4 cuprinde acelaşi tip de rezultate obţinute prin utilizarea ecuaţiei Peng-Robinson (9).

Tabelul 3

REZULTATELE MEDIATE ALE MODELĂRII ECHILIBRELOR DE FAZĂ UTILIZÂND ECUAŢIA GEOS

Sistem	*FOBK*				*FOBP*			
	ERP%	*ΔY%*	*AADK1%*	*AADK2%*	*ERP%*	*ΔY%*	*AADK1%*	*AADK2%*
I	29,8	1,376	16,52	28,63	2,56	1,28	1,45	87,16
II	14,4	2,440	6,94	13,28	1,94	3,050	4,48	50,18
III	12,95	4,000	8,37	7,17	3,09	2,660	19,39	6,36
IV	8,95	1,300	7,24	3,94	5,35	2,270	11,92	2,71

Tabelul 4

REZULTATELE MEDIATE ALE MODELĂRII ECHILIBRELOR DE FAZĂ UTILIZÂND ECUAŢIA PENG-ROBINSON

Sistem	*FOBK*				*FOBP*			
	ERP%	*ΔY%*	*AADK1%*	*AADK2%*	*ERP%*	*ΔY%*	*AADK1%*	*AADK2%*
I	13,51	0,63	6,5	15,66	2,25	0,74	0,53	52,98
II	9,87	1,93	3,83	5,71	1,21	1,94	1,94	15,34
III	6,053	2,27	3,84	4,29	2,69	2,18	7,87	12,26
IV	5,31	1,00	5,86	3,5	4,15	1,74	6,81	1,68

Pentru câte un sistem binar ce conţine etan, ales din fiecare categorie, se vor detalia în tabelele următoare rezultatele obţinute în funcţie de temperatură. Datele conţinute în tabelul 5 s-au obţinut utilizând ecuaţia *GEOS*, iar cele din tabelul 6, ecuaţia Peng-Robinson.

Utilizarea "constantelor de echilibru" $K1$ şi $K2$ în calculele de dimensionare a utilajelor de separare a determinat şi alegerea funcţiei de optimizare *FOBK*, (16), în estimarea parametrului de interacţiune θ_{ij}.

Totuşi, valoarea parametrului de interacţiune θ_{ij} obţinută pe această cale duce, în calculele de tip "Bubble P", la modelări cu un nivel admisibil de eroare doar atunci când componenţii sistemului binar nu sunt foarte diferiţi dimensional.

Tabelul 5

REZULTATELE MODELĂRII ECHILIBRELOR DE FAZĂ UTILIZÂND ECUAȚIA GEOS

Sistem	*FOBK*					*FOBP*				
	θ_{ij}	*ERP* %	ΔY %	*AADK1* %	*AADK2* %	θ_{ij}	*ERP%*	ΔY%	*AADK1* %	*AADK2* %
A.1	0,0035	3,02	30,4	2,28	22,75	0,01	1,96	18	2,14	33,78
I.1	-0,0116	1,05	0,45	2,51	2,84	-0,0103	1,14	0,44	1,20	3,3
I.2	-0,0045	3,46	0,46	2,4	3,57	0,0124	1,37	7,1	1,3	3,7
I.3	0,0028	7,94	1,79	1,38	2,82	0,0013	1,87	1,83	3,1	6,9
I.4	0,019	16,55	3,68	2,14	1,66	0,02	0,96	3,01	3,5	2,3
I.5	0,0308	6,62	1,21	4,0	0,35	0,0084	0,29	0,71	9,3	0,8
N.1	0,1114	0,98	2,03	4,97	3,43	0,1154	0,86	2,05	4,8	4,0
N.2	0,109	1,47	0,51	2,15	1,91	0,1157	0,91	0,75	3,2	1,6
T.1	0,0465	24,45	0,84	17,15	6,13	0,055	15,92	3,5	11,8	0,4
T.2	0,063	12,82	1,48	3,83	3,96	0,039	10,5	1,68	8,4	0,3
T.3	0,096	3,83	0,83	1,17	2,38	0,0742	2,52	1,57	3,0	3,7

Tabelul 4

REZULTATELE MODELĂRII ECHILIBRELOR DE FAZĂ UTILIZÂND ECUAȚIA PENG-ROBINSON

Sistem	*FOBK*					*FOBP*				
	θ_{ij}	*ERP* %	ΔY %	*AADK1* %	*AADK2* %	θ_{ij}	*ERP%*	ΔY%	*AADK1* %	*AADK2* %
A.1	-0,05	1,73	0,16	1,04	22,34	0,017	0,76	1,565	0,5	33,2
I.1	-0,012	1,06	0,61	2,35	3,35	-0,0153	1,19	0,61	1,7	2,3
I.2	-0,04	2,5	0,4	1,58	2,61	0,0054	0,97	12,59	0,6	1,7
I.3	0,0029	2,2	0,34	1,59	2,37	0,0089	0,46	1,05	2,6	3,1
I.4	0,0277	1,39	1,44	1,81	1,31	0,059	0,71	3,03	2,9	2,72
I.5	0,044	5,69	1,22	3,28	0,33	0,0126	0,07	0,5	8,1	0,5
N.1	0,1298	1,42	1,65	4,54	2,81	0,1332	0,46	1,73	4,4	3,3
N.2	0,1256	1,19	0,49	1,7	1,86	0,1296	0,32	0,58	2,5	1,5
T.1	0,0476	15,52	0,92	16,22	7,19	0,046	11,21	0,37	12,1	0,4
T.2	0,0336	7,54	0,63	4,03	5,17	0,0555	6,67	1,38	6,9	1,9
T.3	0,0732	2,34	1,27	1,09	1,69	0,0563	2,33	1,55	2,9	3,7

În figura 1 este prezentată variația "constantelor de echilibru" cu presiunea, pentru sistemul metan-butan, la T=190,94 K, în care parametrul θ_{ij} obținut pe baza funcției *FOBK* duce la o modelare bună a comportamentului sistemului. Se prezintă în paralel variația constantelor $K1$ și $K2$ pentru compozițiile fazelor aflate în echilibru, obținute utilizând parametrii θ_{ij} estimați cu ajutorul funcțiilor *FOBK*, *FOBP*, respectiv pentru compozițiile experimentale [13].

Același tip de variație este prezentat în figura 2 pentru sistemul metan-heptan, la T= 344,27 K, caz în care utilizarea parametrului de interacțiune estimat pe baza funcției de regresie *FOBP* duce la rezultate mai bune în modelări.

Pentru ambele reprezentări, modelările s-au efectuat pe baza ecuației *GEOS*.

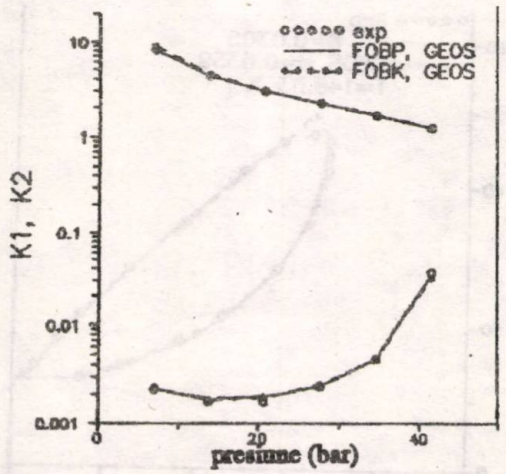


Fig. 1. Variația "constantelor de echilibru" cu presiunea în sistemul metan-butan
T = 190,94 K

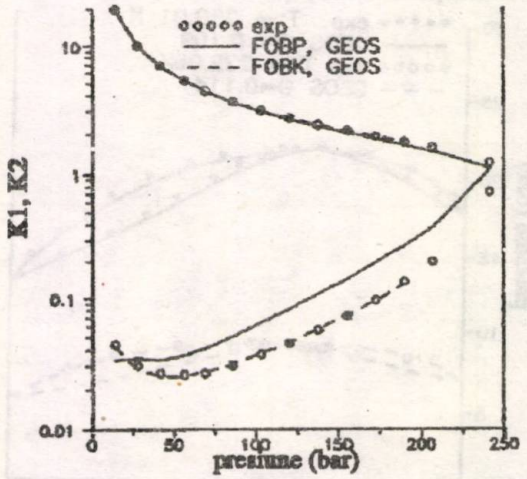


Fig. 2. Variația "constantelor de echilibru" cu presiunea în sistemul metan-heptan
T = 344,72 K

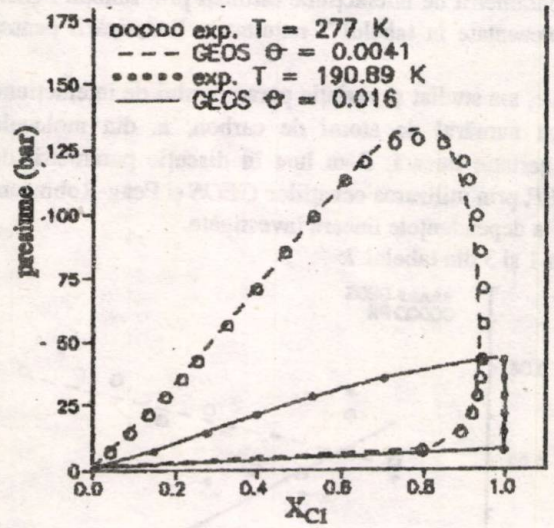


Fig. 3. Sistemul metan-butan
Diagrama *P-X, Y*

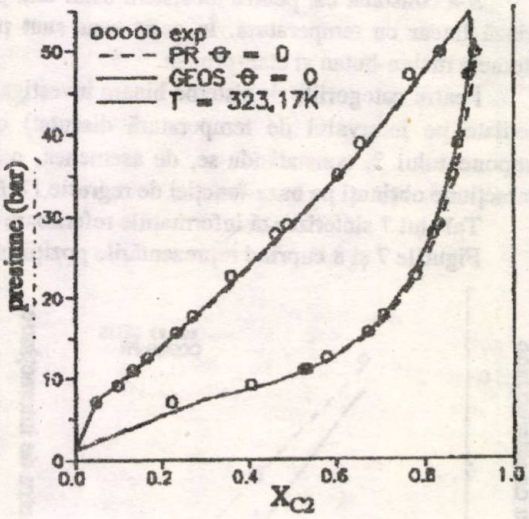


Fig. 4. Sistemul etan-butan
Diagrama *P-X, Y*

Cu parametrii de interacțiune estimați s-au efectuat calcule de tip "Bubble P" pentru sistemele binare de tipul I, II, III, IV. Pe baza calculelor au fost construite diagramele de echilibru *P-X, Y* la T = constant, reprezentate în figurile 3-6 împreună cu datele experimentale.

Pentru sistemul metan-butan (fig. 3), se constată că la temperaturi coborâte, T = 190,89 K, curba de echilibru intersectează axa X = 1, fenomen ce nu se mai constată la T = 277,61 K, când diagrama prezintă punct critic.

Concordanța datelor calculate cu cele experimentale poate fi apreciată drept bună.

În figura 4 se arată că buna concordanță între valorile calculate și cele experimentale se obține și în sistemele ce nu conțin metan; sistemul etan-butan, investigat atât cu ecuația *GEOS* cât și cu ecuația Peng-Robinson, la $T = 323$ K arată o suprapunere aproape perfectă a datelor experimentale cu cele calculate.

Ambele ecuații dau rezultate bune și atunci când sunt descrise sisteme cu azeotrop. Figura 5 prezintă diagramele de echilibru pentru sistemul etan-CO_2 investigat la două temperaturi cu ajutorul ecuației GEOS.

Figura 6 descrie sistemul metan-azot. Se constată un comportament aproape identic la utilizarea celor două ecuații, nu numai din punctul de vedere al alurii curbei de echilibru, dar și a valorii parametrilor de interacțiune estimați pe baza ecuației (16).

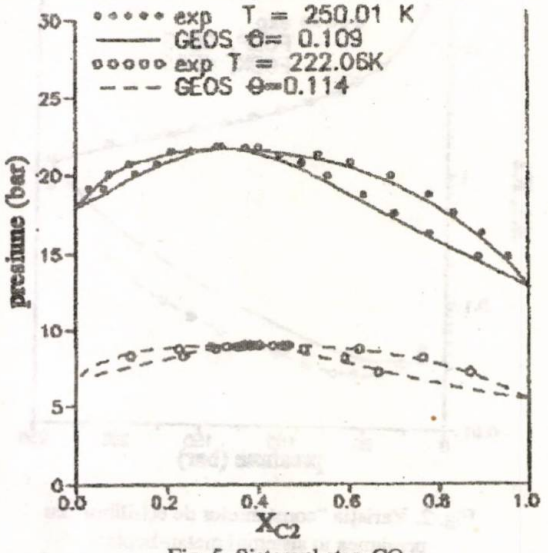


Fig. 5. Sistemul etan-CO_2
Diagrama *P-X, Y*

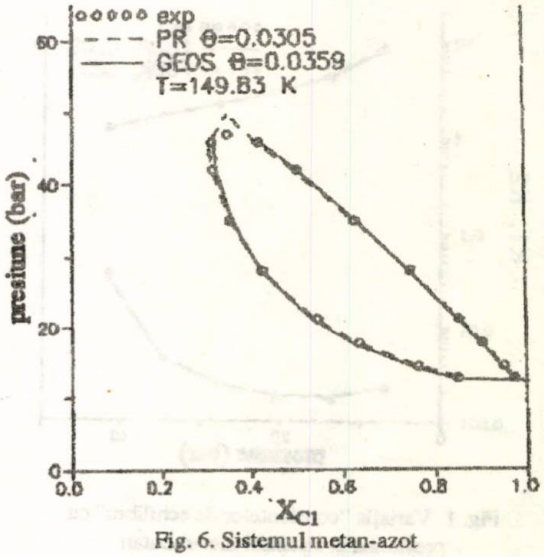


Fig. 6. Sistemul metan-azot
Diagrama *P-X, Y*

S-a constatat că, pentru un sistem binar dat, parametrii de interacțiune estimați prin funcția FOBP variază linear cu temperatura. În acest sens sunt prezentate în tabelul 7 rezultatele linearizării pentru sistemele metan-butan și etan-propan.

Pentru categoriile de sisteme binare investigate, s-a studiat și variația parametrului de interacțiune (mediate pe intervalul de temperatură discutat) cu numărul de atomi de carbon, n, din molecula componentului 2, constatându-se, de asemenea, o variație lineară. S-au luat în discuție parametrii de interacțiune obținuți pe baza funcției de regresie *FOBP*, prin utilizarea ecuațiilor *GEOS* și Peng-Robinson.

Tabelul 7 sintetizează informațiile referitoare la dependențele lineare investigate.

Figurile 7 și 8 cuprind reprezentările pozițiilor 1 și 3 din tabelul 7.

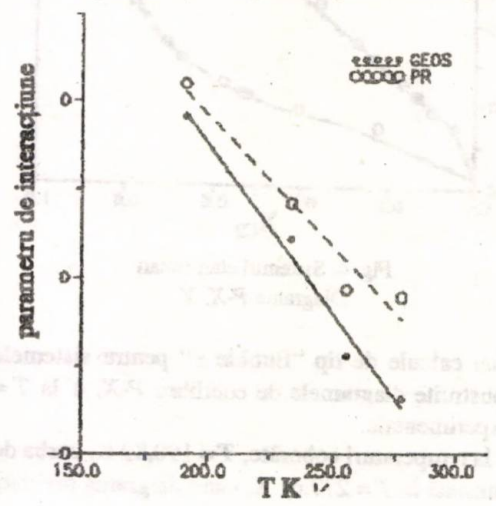


Fig. 7. Variația parametrului de interacțiune cu T în sistemul metan-butan

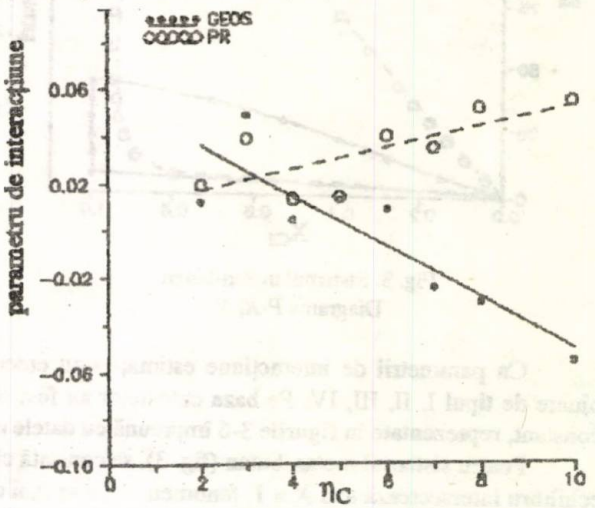


Fig. 8. Variația parametrului de interacțiune cu lungimea catenei în sisteme metan-*n*-alcan

Tabelul 7

VARIAȚIA PARAMETRULUI DE INTERACȚIUNE CU TEMPERATURA ȘI DIMENSIUNILE COMPONENȚILOR

Nr. crt.	Sistem	Ecuația de corelare	p	q	Ecuația de stare	Observații
1	Metan-butan	$\theta_{ij} = p + q^* T$	0,0447	$-1,8.10^{-4}$	*GEOS*	T=[190,94...344,27]K
			0,0379	$-1,45.10^{-4}$	Peng-Robinson	
2	Etan-propan	$\theta_{ij} = p + q^* T$	-0,0375	$-1,43.10^{-4}$	*GEOS*	T=[202,17...363,17]K
			-0,0751	$2,9.10^{-4}$	Peng-Robinson	
3	Metan-*n*-alcan	$\theta_{ij} = p + q^* n$	0,0542	-0,01057	*GEOS*	n = 1...10
			0,0063	0,00421	Peng-Robinson	
4	Etan-*n*-alcan	$\theta_{ij} = p + q^* n$	0,0249	-0,0069	*GEOS*	n = 1...10
			0,0019	0,00185	Peng-Robinson	
5	CO_2-*n*-alcan	$\theta_{ij} = p + q^* n$	0,1067	-0,0067	*GEOS*	n = 1...10
			0,1159	0,0019	Peng-Robinson	
6	Azot-*n*-alcan	$\theta_{ij} = p + q^* n$	-0,0133	0,0344	*GEOS*	n = 1...10
			-0,0114	0,0307	Peng-Robinson	

Concluzii

Materialul prezentat arată că ecuația de stare GEOS poate descrie echilibrele de fază în sistemele binare ce conțin alcani, cu o bună concordanță cu datele experimentale. Concluzia se bazează pe rezultatele obținute în testarea unui număr mare de sisteme diferite din punctul de vedere al compoziției, iar datele obținute sunt la nivelul celor determinate utilizând ecuația Peng-Robinson.

Se constată, de asemenea, că introducerea unui parametru de corecție, "parametru de interacțiune", îmbunătățește calitatea modelării echilibrelor, indiferent de ecuația utilizată. Estimarea parametrului printr-o funcție de regresie bazată pe presiuni duce, în marea majoritate a cazurilor, la rezultate cu mult mai bune decât dacă se utilizează o funcție de regresie bazată pe "constante de echilibru".

Pentru sistemele binare investigate s-a constatat o dependență liniară cu temperatura a parametrilor de interacțiune. Liniară este și dependența parametrilor de interacțiune medii de lungimea catenei hidrocarbonate a unui component atunci când se investighează sisteme binare în care celălalt component este constant.

Notații

a - parametru de stare;
AAD - abatere absolută medie;
b - parametru în ecuațiile de stare;
c - parametru în ecuația GEOS;
d - parametru în ecuația GEOS;
ERP - eroare relativă medie în presiune, calculată în valoare absolută;
FOBP - funcție de regresie bazată pe presiune;
FOBK - funcție de regresie bazată pe "constante de echilibru";
K - "constante de echilibru";
m - parametru în ecuația GEOS;
m_{PR} - funcția de temperatură redusă în ecuația Peng-Robinson;
n - număr de atomi de carbon în molecula *n*-alcanului;
NC - număr de componenți;
NEX - număr de puncte experimentale;
p - parametru de linearizare;
P - presiune;
q - parametru de linearizare;
R - constanta universală a gazelor;
S - funcție de regresie bazată pe presiune și volum molar;
T - temperatura;
X - fracții molare în fază lichidă;
V - volum molar;
Y - fracții molare în fază de vapori;
Z - factor de compresibilitate.

Alfabetul grec	*Exponenți*	*Indici*
α_c - criteriul lui Riedel;	*exp* - valori experimentale;	c - proprietăți critice;
β - funcția de temperatură redusă în GEOS;	*calc* - valori calculate;	i - component al amestecului
θ - parametru de interacțiune;	*L* - fază lichidă;	j - component al amestecului
ϕ - coeficient de fugacitate;	*V* - fază de vapori.	
ω - factor acentric.		

Bibliografie

1. GEANĂ, D., Rev.Chim. (București), **37**, 1986, p. 303, 951
2. GEANĂ, D., Rev.Chim. (București), **38**, 1987, p. 975
3. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. și POLING, E.B., The Properties of Gases and Liquids, 4th Ed.Mc Graw Hill Book Co., New York, 1986
4. TSONOPOULOS, C. și TAN, Z., Fluid Phase Equilibria, **83**, 1993, p. 127
5. PENG, D.Y. și ROBINSON, D.B., Ind.Eng.Chem.Fundam., **15**, 1976, p. 59
6. FEROIU, V., GEANĂ, D. și LANDAUER, O., Rev.Chim. (București), **39**, 1988, p. 315
7. TREBBLE, M.A., Ph.D.Thesis, Calgary, 1986
8. ELLIOT, J.R. și DAUBERT, T.E., Ind.Eng.Chem.Des.Dev., **24**, 1985, p. 743
9. KNUDSEN, K., STENBY, E.H. și FREDSLUND, Aa., Fluid Phase Equilibria, **82**, 1993, p. 361
10. WICHTERLE, I. și KOBAYASHI, K., J.Chem.Eng.Data, **17**, 1972, p. 9
11. WICHTERLE, I. și KOBAYASHI, K., J.Chem.Eng.Data, **17**, 1972, p. 4
12. REAMER, H.H. și SAGE, B.H., J.Chem.Eng.Data, **9**, 1964, p. 24
13. ELLIOT, D.G., CHEN, R.J., CHAPELLEAR, P.S. și KOBAYASHI, R., J.Chem.Eng.Data, **19**, 1974, p. 23
14. SAGE, B.H., HICKS, B.L. și LACEY, W.N., Ind.Eng.Chem., **32**, 1940, p. 992
15. CHU, T., CHEN, R.J., CHAPELLEAR, P.S. și KOBAYASHI, R., J.Chem.Eng.Data, **21**, 1976, p. 41
16. TAYLOR, H.S., WALD, G.W., SAGE, B.H. și LACEY, W.N., Oil Gas, **1**, 1939, p. 38
17. SAGE, B.H., REAMER, H.H., OLDS, R.H. și LACEY, W.N., Ind.Chem.Eng., **34**, nr. 9, 1942, p. 1108
18. CHEN, R.J., CHAPELLEAR, P.S. și KOBAYASHI, R., J.Chem.Eng.Data, **21**, 1976, p. 213
19. SHIM, J. și KOHN, J.P., J.Chem.Eng.Data, **19**, 1974, p. 67
20. REAMER, H.H., SAGE, B.H. și LACEY, W.N., J.Chem.Eng.Data, **7**, nr. 3, 1962, p. 161
21. KOHN, J.P. și KURATA, F., A.I.Ch.E.J., **4**, 1958, p. 211
22. BEAUDOIN, J.M. și KOHN, J.P., J.Chem.Eng.Data, **12**, nr. 2, 1967, p. 189
23. HIRATA, M., SUDA, S., HAKUTA, T. și NAGAHAMA, K., Mem.Fac.Technol., Tokyo Metropol Univ., **19**, 1969, p. 109
24. MICOVSKY, J. și WICHTERLE, J., Collect.Czech.Chem.Commun., **40**, 1975, p. 365
25. LHOTAK, W. și WICHTERLE, J. Fluid Phase Equilibria, **6**, 1981, p. 229
26. MEHRA, W.S. și THODOS, G., J.Chem.Eng.Data, **10**, 1965, p. 211
27. REAMER, H.H. și SAGE, B.H., J.Chem.Eng.Data, **8**, nr.4, 1963, p. 508
28. McGRAW, S.C., HWANG, S.C. și KOBAYASHI, R., GPA RR-25, apr. 1977
29. DAVALOS, J., ANDERSON, W.R., PHELPS, R.E. și KIDNAY, A.J., J.Chem.Eng.Data, **21**, nr. 1, 1976, p. 81
30. HAMAN, S.E. și LUBCY, Can.J.Chem.Eng., **52**, nr. 2, 1974, p. 283
31. HAMAN, S.E. și LUBCY, J.Chem.Eng.Data, **21**, nr. 2, 1976, p.200
32. REAMER, H.H., SAGE, B.H. și LACEY, W.N., Ind.Eng.Chim., **43**, 1951, p. 2515
33. ROBINSON, D.B. și KALRA, H., G.P.A. R.R., March, 1975
34. NAGAHAMA, K., KONISKI, H., HOSHIMO, D., și HIRATA, M., J.Chem.Eng.Jap., **7**, 1974, p. 3232
35. OLDS, R.H., REAMER, H.H., SAGE, B.H. și LACEY, W.N., Ind.Eng.Chem., **41**, 1949, p. 475
36. BESSENER, G. și ROBINSON, D.B., J.Chem.Eng.Data, **18**, 1973, p. 298
37. REAMER, H.H. și SAGE, B.H., J.Chem.Eng.Data, **18**, nr. 4, 1973, p. 508
38. STRYJEK, R., CHAPELLEAR, P.S. și KOBAYASHI, R., J.Chem.Eng.Data, **18**,1973, p. 50
39. STRYJEK, R., CHAPELLEAR, P.S. și KOBAYASHI, R., J.Chem.Eng.Data, **19**,1974, p. 340
40. GRAUSO, L., FREDENSLUND, Aa. și MOLLERUP, J., Fluid Phase Equilibria, **1**, nr. 1, 1972, p. 13
41. WILSON, G.H., Adv.Cryog.Eng., **20**, 1975, p. 164
42. KARLA, H., ROBINSON, D.B. și BESSERER, G., J.Chem.Eng.Data, **22**,nr. 2, 1977, p. 215
43. AZARNOOSH, A. și McKETTA, J.J., J.Chem.Eng.Data, **8**,1963, p. 494
44. FEROIU, V., Teză de doctorat, Universitatea Politehnica București, 1994

Intrat în redacție : 15.V.1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

◆ *REDIGEST* ◆

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu sciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Urzica (Urtica dioica)

Urzica este o plantă răspândită în toată țara, din zona de câmpie până în zona alpină. De multe ori, apariția ei este legată de habitatul uman (pe lângă case, garduri, magazii, șoproane, locuri de depunere a gunoaielor, pe lângă stâne etc., precum și pe malul apelor și suprafețelor de păduri defrișate).

Ca plantă cu efecte benefice în sănătatea omului, urzica este cunoscută din vechime, când bolnavul cu dureri reumatice era bătut cu urzici proaspăt recoltate, pe zonele afectate (activarea circulației sângelui).

Astăzi, datorită cercetărilor efectuate și punerii în evidență a complexului de principii active, urzica și-a extins gradul de utilizare, datorită proprietăților pe care le are: vitaminizant și depurativ de bază; cicatrizant; hipoglicemiant; antiseptic; hemostatic; astringent; mucilaginos; activează circulația sângelui cu eliberare de histamină.

Ca urmare se recomandă în tratarea diferitelor boli:

1 - Stomatită

- infuzie obținută din 2 linguri de frunze la o cană de apă
- se face gargară, lichidul trebuind să atingă întreaga cavitate bucală.

Ajută la decongestionarea mucoasei bucale și vindecarea eventualelor ulcerații.

2 - Diabet

- infuzie obținută din o lingură frunze la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi.

Acționează ca hipoglicemiant.

3 - Diaree, dizenterie

Obținerea și utilizarea infuziei la fel ca la diabet. Pentru copii mici se folosește numai o linguriță de frunze. Contribuie la reducerea florei microbiene care a provocat boala.

4 - Anemie, avitaminoze

- infuzie obținută din o lingură de frunze la o cană de apă
- se beau 3 căni pe zi, între mese.

Conține vitamine (C, B12 etc.) și săruri minerale (Fe, Mg, Ca) care contribuie la revigorarea organismului.

5 - Gută, reumatism

- infuzie obținută din o lingură de frunze la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi.

Are rol depurativ, cu eliminarea din sânge a acidului uric și a clorurilor.

6 - Afecţiuni renale şi litiază renală

Obţinerea şi utilizarea infuziei, la fel ca în cazul gutei şi a reumatismului.

Stimulează o diureză moderată şi influenţează pozitiv cauzele care duc la precipitarea sărurilor în urină. Participă la dizolvarea calculilor.

7 - Bronşite de diferite etiologii

- infuzie obţinută din o lingură de frunze la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi.

Calmant şi emolient, ajută la expectorarea secreţiilor bronhice pe care le fluidifică.

8 - Metroragii şi hipermenoree

Obţinerea şi utilizarea infuziei la fel ca în cazul bronşitei.

Acţionează ca hemostatic.

9 - Hiperfoliculină

Obţinerea şi utilizarea infuziei la fel ca în cazul metroragiei şi a hipermenoreei.

Influenţează favorabil stabilirea echilibrului secretor.

10 - Răni şi arsuri supurate, plăgi greu vindecabile

a) infuzie obţinută din 3-4 linguriţe de frunze la o cană de apă
- se utilizează pentru băi locale şi cataplasme

b) infuzie obţinută din 2 linguri de amestec în părţi egale (frunze de urzică şi roiniţă) la o cană de apă
- se utilizează pentru băi locale, cataplasme şi comprese.

Contribuie la regenerarea ţesutului conjunctiv afectat, oprind supuraţiile.

11 - Hemoroizi, hemoroizi hemoragici, ulcer varicos

a) infuzie obţinută din o lingură de amestec 1:1 frunze de urzică şi flori de muşeţel, la o cană de apă
- se beau 2-3 căni pe zi

b) infuzie obţinută din 4 linguriţe de frunze la o cană de apă
- se utilizează pentru băi locale şi cataplasme.

Ca hemostatic participă la oprirea hemoragiilor şi ajută la cicatrizarea zonelor în suferinţă.

12 - Eczeme şi erupţii tegumentare

a) decoct obţinut din 1-2 linguriţe de pulbere de rădăcină la o cană de apă, care se fierbe 5 min, se lasă să se răcească şi se strecoară
- se beau 1-2 căni pe zi.

b) infuzie obţinută din 3-4 linguriţe de frunze la o cană de apă
- se foloseşte la băi locale.

14 - Tonic capilar - combaterea seboreei şi a mătreţii

a) decoct obţinut din 3-5 linguriţe din o parte frunze de urzică şi nouă părţi rădăcină de urzică, la 500 ml apă
- se utilizează pentru băi locale şi frecţie

b) infuzie obţinută din 40-50 g frunze şi rădăcini de urzică la 1 l de apă
- se utilizează pentru băi.

13 - Urticarie

a) suc obţinut din 60-150 g plantă
- se fac spălări sau comprese

b) frunze proaspete strivite
- se aplică pe suprafeţele afectate.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaţilor, Farmacia din cămară, Ed. F&Stil Commerce, Bucureşti, 1995
2. CRISTIAN, N. şi OPRESCU, D., Farmacia familiei, Ed. Trans-Pres Kraul S.R.L. - Bucureşti, 1995
3. GEICULESCU, V., Bioterapia, Ed. Moldova, Iaşi, 1994
4. VALENT, J., Tratamentul bolilor prin legume, fructe şi cereale, Ed. Gramond Junior, Bucureşti (ediţia a 8-a), 1994
5. MOCANU, Ş., Farmacia naturii, Ed. Militară, Bucureşti, 1993
6. BOJOR, O. şi POPESCU, O., Miracolele terapeutice ale plantelor, Mică enciclopedie de fitoterapie, Ed. Edimpex-Speranţa - Bucureşti, 1993
7. TREBAN, M., Sănătate din farmacia Domnului, Ed. Hunga-Print, Budapesta, 1993
8. DUMITRU, E. şi RĂDUCANU, D., Terapia naturistă, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1992
9. CRĂCIUN, F., ALEXAN, M. şi ALEXAN, C., Ghidul plantelor medicinale uzuale, Ed. Recoop, Bucureşti, 1988
10. CHIRILĂ, P., Medicina naturistă, Mic tratat terapeutic, Ed. Medicală, Bucureşti, 1987
11. BOJOR, O. şi ALEXAN, M., Plantele medicinale de la A la Z, Ed. Recoop, Bucureşti, 1984
12. RADU, A. şi ANDRONESCU, E., Vademecum fitoterapeutic, Ed. Medicală, Bucureşti, 1984
13. CONSTANTINESCU, G. şi HAŢIEGANU, E., Plantele medicinale, Ed. Medicală, Bucureşti, 1979
14. ALEXANDRIU-PEIULESCU, M. şi POPESCU, H., Plante medicinale în terapia modernă, Ed. Ceres, Bucureşti, 1978
15. CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătăţii, Ed. Recoop, Bucureşti, 1971
16. BENIGNI, R., Pianti medicinale farmacologia e terapia, Inyento de la Befa, Milano, 1964

Liliana Manea

NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU
ANTON PLATON
TEODORA IUTEŞ-PETRESCU

Celulă electrică pentru evidenţierea efectului electrovâscos

C.Z.: 665.521.7

The paper presents the Searle system with concentric cylinders, the schematic circuit of the power unit, some results which we have obtained in ICERP; it also suggests one manner of presenting the electrorheological behaviour of the petroleum residue, from the thermal cracking, in adequate graphical representations.

Reziduul petrolier de la cracarea termică (RCT), care prezintă aspectul unui fluid negru vâscos, are o slabă conductivitate electrică în domeniul temperaturii de 20-45°C, explicată prin compoziţia chimică [1], prin numărul mic al purtătorilor de sarcină electrică liberi şi prin mobilitatea scăzută a particulelor. Aceasta permite studiul viscozităţii la curgere prin forfecare a reziduului petrolier într-un câmp electric transversal cu intensitatea de până la 1325 KV/m.

Partea experimentală

Forfecarea fluidului nenewtonian se produce între cilindrul interior rotor de rază R_1, realizat din material izolator electric prevăzut cu cămaşă de oţel inoxidabil (fig. 1) şi cilindrul exterior stator, metalic, de rază R_2 (fig. 2). Razele R_1 şi R_2 ale cilindrilor coaxiali satisfac condiţia pentru versiunea standard a sistemului de măsură cu cilindri [2]:

$$\delta = \frac{R_2}{R_1} \leq 1,1 \qquad (1)$$

în cazul celulei noastre, δ fiind 1,06.

Viteza de forfecare realizată în sistemul de tip Searle este [3]:

$$\dot{\gamma} = \Omega \cdot R_1^2 \cdot \left(\frac{R_2^2}{r^2} + 1\right) \cdot \frac{1}{(R_2^2 - R_1^2)} \qquad (2)$$

unde $R_1 < r < R_2$. Deoarece gradientul de viteză (2) variază aproape linear între rotor şi stator se utilizează valoarea medie aritmetică a gradienţilor de viteză la rotor şi la stator, care se calculează în funcţie de δ cu relaţia:

$$\dot{\gamma} = \Omega(\delta^2 + 1)/(\delta^2 - 1) \qquad (3)$$

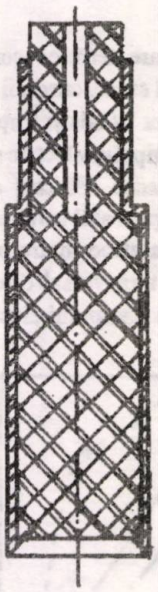


Fig. 1. Schema cilindrului rotor

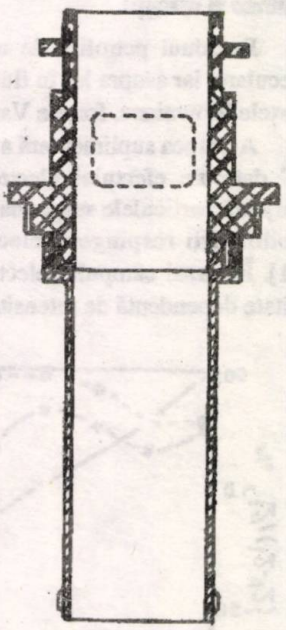


Fig. 2. Schema cilindrului stator

izolator electric

oţel inoxidabil

Mărimile razelor rotorului şi statorului au fost astfel alese încât să permită realizarea vitezei de forfecare în trepte în domeniul larg 1 s^{-1}– 436 s^{-1}. Părţile metalice ale statorului şi rotorului formează

Fiz. NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU, ing. ANTON PLATON, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. Ploieşti. Fiz. TEODORA IUTEŞ-PETRESCU, Liceul "Nichita Stănescu" Ploieşti

armăturile condensatorului cilindric în care se realizează câmpul electric radial cu liniile de câmp normale liniilor de curent de curgere. S-a lucrat cu intensitatea medie a câmpului electric de 238 KV/m, 486 kV/m, 670 kV/m şi 870 kV/m [4,5]. Eroarea de fund se elimină sau se diminuează variind distanţa dintre fundul cilindrului exterior realizat din material izolator şi capătul inferior al rotorului [6].

Rotorul şi statorul sunt izolate electric între ele şi de părţile metalice ale viscozimetrului rotaţional RHEOTEST la care se cuplează. Întreg sistemul Searle de cilindri este plasat în vasul de termostatare prevăzut cu un termometru cu mercur şi racordat la un termostat U 10. Tensiunea electrică necesară realizării câmpului electric radial este creată de sursa de tensiune (fig. 3) prevăzută cu sistem de descărcare şi semnalizare a descărcării condensatoarelor de mare capacitate electrică. Închiderea circuitului electric la rotor în timpul mişcării acestuia se realizează prin intermediul unui contact elastic.

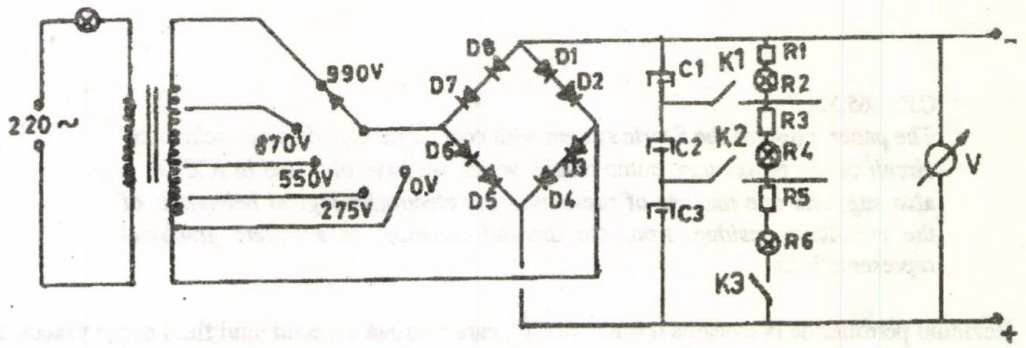


Fig. 3. Schema de principiu a blocului de alimentare
C_1, C_2, C_3 - condensatoare electrice,
D_1, D_2, ... D_8 - diode, R_1, ... R_6 - rezistenţe electrice,
K_1, K_2, K_3 - întrerupătoare, V - voltmetru

Rezultate şi discuţii

Reziduul petrolier de cracare termică conţine molecule polare şi nepolare precum şi asociaţii moleculare, iar asupra lor în fluidul supus curgerii prin forfecare în afara forţelor hidrodinamice acţionează şi forţele browniene, forţele Van der Waals şi forţele electrice datorită încărcării electrice a particulelor.

Acţiunea suplimentară a câmpului electric se manifestă prin modificarea proprietăţilor reologice ale RCT datorate efectului electrovâscos. Efectul apare ca urmare a distorsionării stratului dublu care înconjoară particulele suspendate (probabil asfaltene), a modificării interacţiunilor dintre straturile duble şi a modificării respingerii electrostatice dintre particule, determinând o disipare suplimentară de energie [6-11]. În cazul câmpului electric transversal direcţiei de curgere, bariera de potenţial este înălţată cu o cantitate dependentă de intensitatea câmpului electric [12].

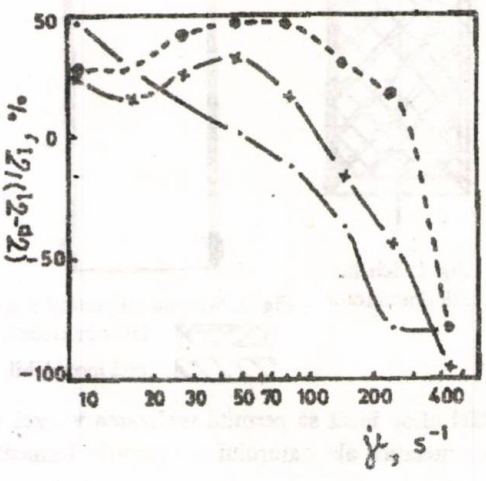


Fig. 4. Variaţia relativă a tensiunii de forfecare la încărcare şi descărcare în funcţie de viteza de forfecare şi de intensitatea câmpului electric

..... E= 0 V/m
xxxxx E = 490,4 kV/m
ooooo E = 852,7 kV/m

Solicitarea fluidului în câmp hidrodinamic este urmată de destructurarea tixotropică la care se adună destructurarea datorată acţiunii câmpului electric, având ca efect creşterea ariei buclei histerezis

obținută la creșterea și descreșterea vitezei de forfecare [1,13,14] (fig. 4). De asemenea, aportul câmpului electric în timpul curgerii prin forfecare este spectaculos prezentat prin reprezentarea grafică a variației relative a viscozității sau a tensiunii de forfecare în prezența și absența câmpului electric transversal liniilor de curent de curgere (fig. 5).

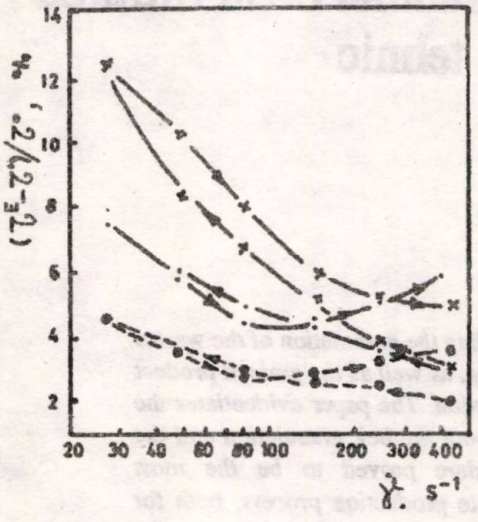


Fig. 5. Dependența $(\tau^E - \tau^0) / \tau^0$ de viteza de forfecare și de intensitatea câmpului electric la descreșterea și creșterea vitezei de forfecare

ooooo E= 238,6 kV/m

..... E = 486,1 kV/m

xxxxx E = 680,4 kV/m

Concluzii

Celula electrică de măsură cu cilindri coaxiali realizată permite evidențierea efectului electrovâscos, precum și influența temperaturii și a compoziției chimice a reziduului petrolier plasat în câmp electric și hidrodinamic. Experiențele realizate sprijină încercările de modelare a structurii reziduului petrolier.

Bibliografie

1. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A. și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev.Chim. (București), **43**, nr. 11-12, 1992, p. 734
2. *** A little course in rheology, Physica rheoworkshop, Paar Scientific Ltd., Londra, 11 mai 1989
3. LANDAU, L. și LIFCHITZ, E., Mecanique des fluides, Ed. Mir, Moscova, 1971
4. ȚIȚEICA, R. și POPESCU, I., Fizica generală, Ed. Tehnică, București, 1973
5. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A. și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev.Chim. (București), **47**, nr. 2, 1996, p. 149
6. HALSEY, T. C., Physical Review Letters, **68**, nr. 10, 9 martie, 1992, p. 1519
7. CONRAD, H., SPRECHER, A. F., CHOI, Y. și CHEN, Y., J. Rheol., **35**, nr. 7, octombrie 1991, p. 1393
8. CONRAD, H., SPRECHER, A. F., J. Statistical Physics, **64**, nr. 5/6, septembrie 1991, p. 1073
9. CONRAD, H., CHEN, Y. și SPRECHER, A. F., International Journal of Modern Physics B, **6**, nr. 15/16, 1992, p. 2575
10. HALSEY, T. C., Adv. Mater., 1993, **5**, nr. 10, p. 711
11. SATORU, MORIYA, ADACHI, K., KOTAKA, T., Langmuir, 1986, nr. 2, p. 161
12. TOOR, W. R. și HALSEY, T. C., Physical Review A, **45**, nr. 12, 15 iunie 1992, p. 8617
13. SOLOMON, M., Viscozimetria și elemente de teoria viscozității, Ed. Tehnică, București, 1958
14. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICA, E. și IVAN, G., Reologia compușilor macromoleculari, Ed. Tehnică, București, 1983

Intrat în redacție: 12.X.1993

ALEXANDRU SZÉP
ION BALASANIAN
LIVIA IFRIM

Obţinerea tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu şi deşeu granulat de la filtrarea sulfului tehnic

C.Z.: 661.8...544

The paper presents the research results regarding the granulation of the wastes discharged from the technical sulphur filtering, as well as the grained product utilization at the sodium thiosulphate production. The paper evidentiates the fact that granulation can be done by using both the belt granulation and the water-column type. The recycling procedure proved to be the most advantageous one in the sodium thiosulphate production process, both for technological and economic reasons. The finished product quality requirements imposed the use of some adsorbants to retain the organic substances present in the wastes, even from the synthesis stage. The kinetic study of the granulated wastes "reactive dissolution" process showed that the real process is taking place according to a combined transfer - transformation mechanism.

În procesul fabricării acidului sulfuric din sulf tehnic rezultă un deşeu solid cu un conţinut apreciabil de sulf elementar. Astfel, deşeul de la filtrarea sulfului topit conţine circa 55–75% S, iar cel rezultat în urma curăţirii periodice a rezervoarelor tampon, numit deşeu de decantare, are un conţinut de peste 80% S, în mod curent 92–95% [1,2]. Conţinutul ridicat de sulf al deşeului de la decantare face posibilă recircularea acestuia în faza de topire a sulfului, rezolvând astfel atât problemele economice, cât şi cele ecologice legate de depozitarea în siguranţă, fără pericol de autoaprindere. Deşeul de la filtru însă, datorită conţinutului ridicat de impurităţi şi inconstanţei calităţii, constituie încă o problemă de rezolvat a producătorilor de acid sulfuric.

Conţinutul apreciabil de sulf al acestui deşeu îl recomandă ca potenţială sursă de sulf elementar, fiind posibil de prelucrat în scopul extragerii sulfului prin metode termice [3,4] sau extractive cu solvenţi organici [3] sau anorganici [5]. Pe lângă utilizarea directă în fabricarea plăcilor ornamentale sau a bitumurilor cu sulf [3], deşeul de la filtru poate fi ars în reactoare speciale [4], rezultând gaze sulfuroase recirculabile, după o purificare, în instalaţia de acid sulfuric.

Deoarece atât metodele termice, cât şi cele bazate pe extracţia cu solvenţi organici sunt considerate de tehnologii din industria acidului sulfuric ca neadecvate preocupărilor lor, cercetările experimentale au fost orientate către un procedeu relativ simplu, atât ca dotare, cât şi ca materii prime şi auxiliare necesare, bazat în esenţă pe extracţia reactivă a sulfului nativ din deşeu cu sulfit de sodiu.

În cercetările experimentale la scară de laborator s-a urmărit, pe de o parte, transformarea deşeului de la filtru într-un solid granulat cu proprietăţi bune de curgere, pe de altă parte, obţinerea tiosulfatului de sodiu pentahidrat cu utilizarea granulelor şi a sulfitului de sodiu tehnic.

Granularea deşeului de la filtru

În liniile moderne de acid sulfuric, care utilizează filtrarea ca procedeu de separare a impurităţilor solide de sulful topit, deşeul de la filtru rezultă în procesul descărcării periodice a acestuia şi se prezintă sub forma unui bloc solidificat de 3–5 t.

Prof.dr.ing. ALEXANDRU SZEP, prof.dr.ing. ION BALASANIAN, conf.dr.ing. LIVIA IFRIM,
Universitatea Tehnică Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

Cheltuielile energetice apreciabile, ca şi pericolul autoaprinderii şi chiar al exploziei în procesul de concasare a blocului solid impun ca, în cazul unei prelucrări ulterioare a deşeului, să se evite solidificarea în bloc. Acest lucru este posibil prin granularea turtei fierbinţi de la filtru. Deoarece viscozitatea mică a turtei nu permite utilizarea unui granulator tip extruder, cercetările au fost orientate spre folosirea unui granulator bandă şi a unei coloane de granulare cu răcire cu apă. În ambele variante turta fierbinte de la filtru s-a introdus într-un şnec prevăzut cu manta de încălzire ce asigură menţinerea temperaturii la valori peste temperatura de solidificare. La capătul şnecului se găseşte un cap granulator, compus dintr-o filieră cu fantă eliptică şi un cuţit rotativ de debitare a deşeului plastic.

În varianta granulării pe bandă, deşeul debitat cade pe bandă şi se solidifică, căpătând forma unei monezi. În varianta granulării în coloana cu apă, bucăţile debitate cad direct în apă şi, prin solidificare, capătă forma de con cu unghiul la bază cuprins între 30–37°. Granulele obţinute în instalaţia de laborator, având diametrul cuprins între 10–11 mm pentru filiera de 5 mm deschidere şi 17–18 mm pentru filiera cu 8 mm deschidere, prezintă uniformitate dimensională şi proprietăţi bune de curgere.

Cercetările experimentale efectuate au evidenţiat faptul că, în condiţiile menţinerii temperaturii turtei la valori de 413–423 K, granularea se poate realiza şi fără debitare, bucăţile de deşeu plastic putând fi obţinute fie cu ajutorul unui disc de granulare, fie chiar prin simpla desprindere gravitaţională de filieră.

Obţinerea tiosulfatului de sodiu pentahidratat din deşeul granulat şi sulfitul de sodiu tehnic

Variante posibile

Cercetările anterioare, efectuate în scopul caracterizării deşeului de la filtru [1], cât şi în scopul obţinerii tiosulfatului de sodiu uz tehnic [5], au dus la trei variante tehnologice de valorificare a sulfului din subprodus.

În varianta 1, prezentată în figura 1, în sinteza sării se utilizează soluţie saturată de sulfit şi deşeu. Pentahidratul rezultă în urma procesului de concentrare prin evaporare, urmată de cristalizarea prin răcire.

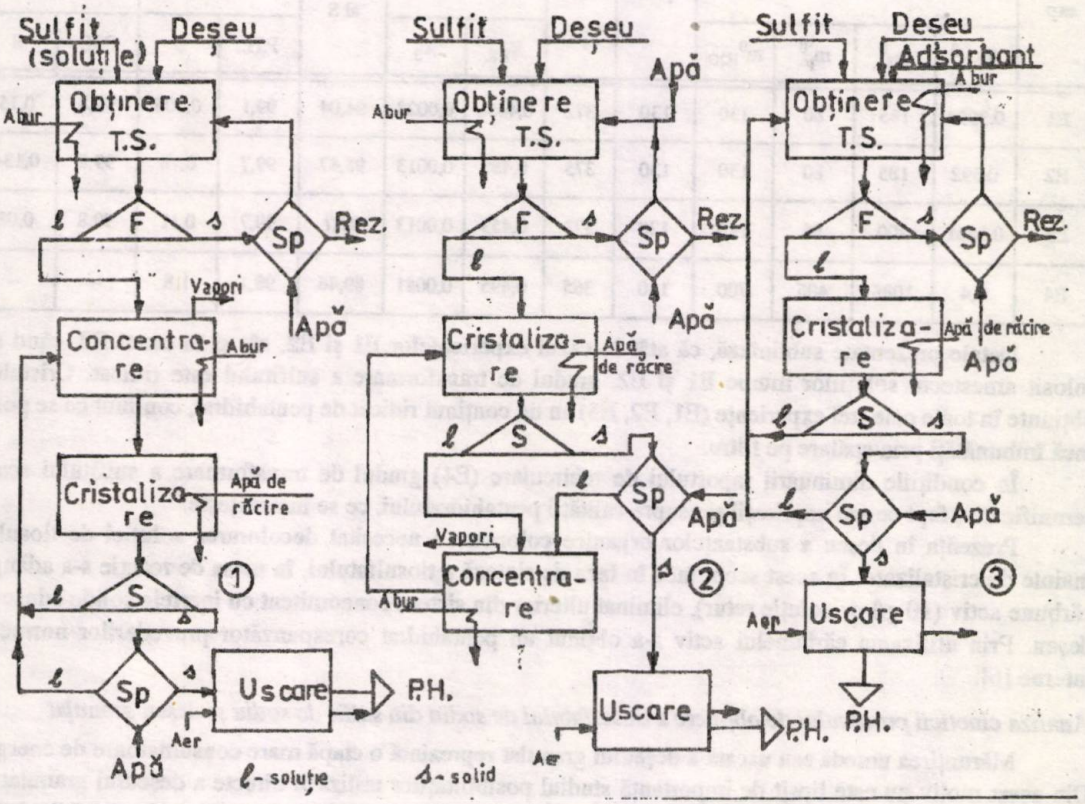


Fig. 1. Variante tehnologice de obţinere a tiosulfatului de sodiu pentahidratat din deşeu şi sulfit de sodiu

T.S. - tiosulfat de sodiu; *F* - filtrare; *S* - separare (centrifugare); *Sp* - spălare; *Rez.* - reziduuri; *P.H.* - pentahidratul tiosulfatului de sodiu

În varianta 2, concentrarea principală prin evaporare este eliminată prin obținerea, încă în faza de sinteză a tiosulfatului, a unei soluții concentrate, care, prin răcire, permite cristalizarea pentahidratului.

Varianta 3 elimină complet evaporarea, asigurând valorificarea deșeului printr-un proces ciclic. În acest caz obținerea tiosulfatului se realizează prin adăugarea, peste soluția recirculată a deșeului, a apei și a sulfitului de sodiu. Din soluția de tiosulfat, concentrată în urma reacției, pentahidratul se extrage prin cristalizare la răcire. Aplicând recircularea și renunțând complet la evaporare se evită degradarea tiosulfatului, fenomen accentuat de prezența substanțelor organice din deșeu. Dacă varianta 1 prezintă avantajul unui control mai riguros al procesului de cristalizare a pentahidratului decât variantele 2 și 3, totuși varianta 3 este mai atractivă, datorită atât lipsei evaporării, cât și posibilităților oferite în valorificarea completă a reactanților.

Obținerea tiosulfatului de sodiu pentahidratat într-un proces ciclic

Stabilirea indicatorilor procesului și a calității pentahidratului s-a făcut într-o instalație de laborator din sticlă, operat discontinuu, pe faze. Sinteza tiosulfatului s-a realizat într-un reactor cilindric, termostatat, prevăzut cu agitator (n = 560 rot/min), fiind folosit sulfit de sodiu tehnic și deșeu de filtru cu diametrul sub un milimetru. Cristalizarea pentahidratului din soluția filtrată s-a realizat într-un cristalizor cilindric cu agitare mecanică (n = 75 rot/min) și manta de apă de răcire. Separările s-au realizat prin filtrare la vid. Analizele soluțiilor și ale pentahidratului s-au efectuat conform metodelor prevăzute în standarde [6]. Rezultatele experimentale sunt prezentate spre exemplificare în tabelul 1.

Tabelul 1

INDICATORII PROCESULUI CICLIC ȘI AI CALITĂȚII PENTAHIDRATULUI

Cod exp.	Condiții inițiale				θ_f min	T, K	Compoziția soluției		Gradul de transf al S	Compoziția solidului, %			
										nespălat		spălat	
	$X_{T.S.}^0$	m_S^0	m_p^0	m^0_{H2O}			$X_{T.S.}$	X_S		P.H.	S	P.H.	S
E1	0,3994	185	80	130	130	372	0,4456	0,0028	94,04	99,1	0,206	99,8	0,15
E2	0,392	185	80	130	130	373	0,488	0,0013	98,47	99,7	0,18	99,8	0,134
E3	0,3861	200	86	140	120	373	0,453	0,0013	97,7	99,7	0,11	99,8	0,08
E4	0,4	1086	406	700	140	365	0,495	0,0081	89,46	98,1	1,8	–	–

Datele prezentate subliniază, că atât în cazul experiențelor E1 și E2, cât și în cazul E3, când s-a folosit amestecul soluțiilor mume E1 și E2, gradul de transformare a sulfitului este ridicat. Cristalele obținute în toate cele trei experiențe (E1, E2, E3) au un conținut ridicat de pentahidrat, conținut ce se poate încă îmbunătăți prin spălare pe filtru.

În condițiile diminuării raportului de recirculare (E4) gradul de transformare a sulfitului scade semnificativ, fapt ce are implicații și asupra calității pentahidratului, ce se înrăutățește.

Prezența în deșeu a substanțelor organice colorante a necesitat decolorarea soluției de tiosulfat înainte de cristalizare. În acest scop, încă în faza de sinteză a tiosulfatului, în masa de reacție s-a adăugat cărbune activ (10 g/l de soluție retur), eliminat ulterior din sistem concomitent cu inertele solide aduse de deșeu. Prin utilizarea cărbunelui activ s-a obținut un pentahidrat corespunzător prevederilor normelor interne [6].

Analiza cineticii procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu și deșeu granulat

Mărunțirea umedă sau uscată a deșeului granulat reprezintă o etapă mare consumatoare de energie. Din acest motiv nu este lipsit de importanță studiul posibilităților utilizării directe a deșeului granulat ca sursă de sulf în fabricarea tiosulfatului. În acest cadru s-a cercetat, la scară de laborator, cinetica "dizolvării sulfului din deșeu" în soluții de sulfit de sodiu de 13% Na_2SO_3 în intervalul de temperatură cuprins între 323–368 K. Experiențele au fost efectuate într-un reactor din sticlă, termostatat, prevăzut cu agitare mecanică (n=520 rot/min). În studiul experimental s-au utilizat granule conice cu diametrul echivale t de 12,62 mm și de 17,47 mm, având un conținut de sulf de 74,34%, precum și plăci paralelipipedice

(71x35x5 mm) având aceeaşi compoziţie chimică. Evoluţia procesului s-a exprimat, atât prin gradul de transformare al sulfitului (ecuaţia 1), cât şi prin cel al solidului (ecuaţia 2).

$$\eta = \eta_{Na_2SO_3} = \frac{1}{1 + \frac{C_{Na_2SO_3}}{C_{Na_2S_2O_3}}} \tag{1}$$

$$\eta_{[\,]} = \frac{V^0_{[\,]1} \cdot C^0_{Na_2SO_3}}{m^0_{[\,]s} \cdot X^0_{SN}} \cdot 32 \cdot \eta_{Na_2SO_3} \tag{2}$$

Rezultatele obţinute sunt prezentate în figurile 2-5.

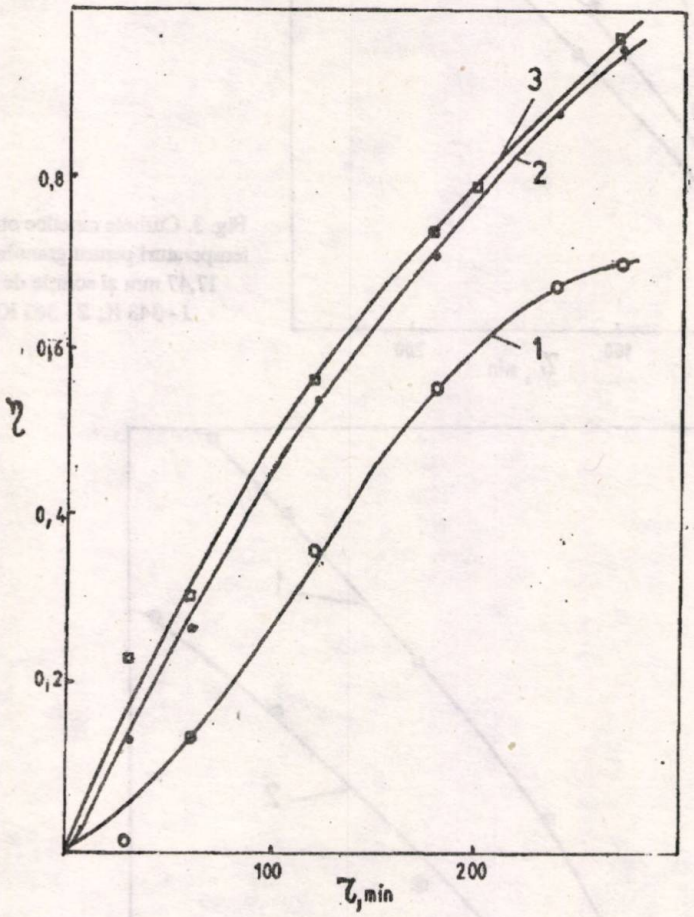


Fig. 2. Curbele cinetice obţinute la diferite temperaturi pentru granule cu diametrul de 10,68 mm şi soluţie de 13% Na_2SO_3
1 - 323 K; *2* - 343 K; *3* - 353 K

Dependenţele prezentate în figurile 2 şi 3 demonstrează influenţa semnificativă, favorabilă, a creşterii temperaturii asupra vitezei procesului global. Energiile aparente de activare, calculate prin metoda secţionării curbelor cinetice, situate între 28 558,6 J/mol (6821 cal/mol) ...34 918 J/mol (8340 cal/mol), sugerează că procesul real este determinat de un proces de transformare-transfer, situaţie similară celei întâlnite în procesul de sinteză a tiosulfatului din sulf şi sulfit de sodiu tehnic [7].

În ceea ce priveşte influenţa dimensiunii granulelor asupra vitezei procesului global, din dependenţele prezentate în figura 4 se poate constata că mărimea particulelor are o influenţă semnificativă şi defavorabilă. Diminuarea vitezei procesului, datorită creşterii dimensiunii particulelor, poate fi compensată doar în parte prin creşterea concentraţiei soluţiei de sulfit (fig. 5).

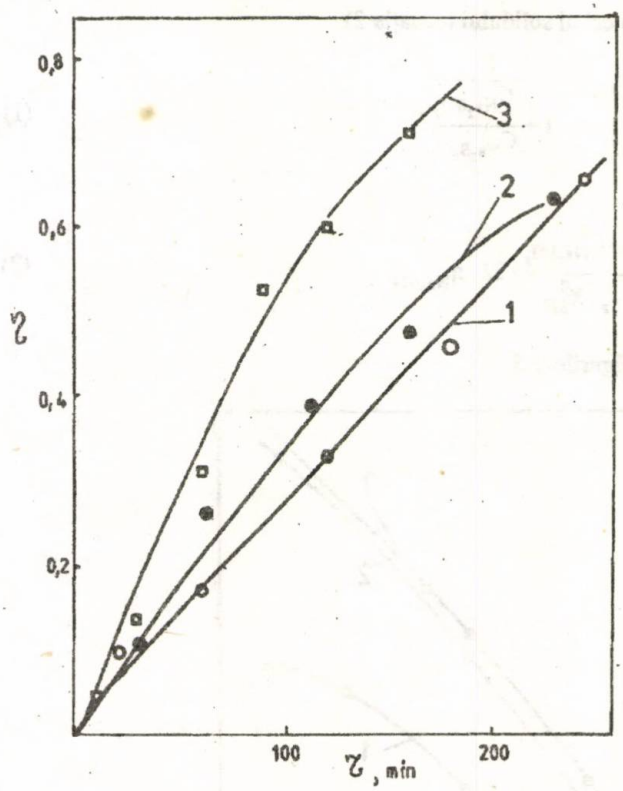


Fig. 3. Curbele cinetice obținute la diverse temperaturi pentru granule cu diametrul de 17,47 mm și soluție de 13% Na_2SO_3
1 - 343 K; *2* - 363 K; *3* - 370 K

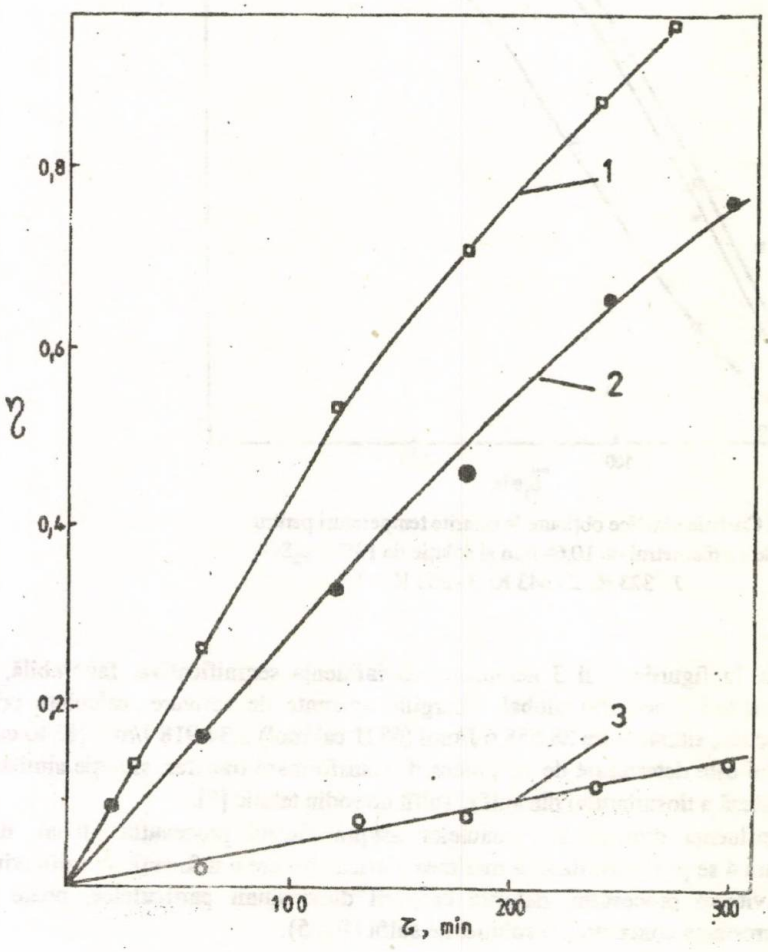


Fig. 4. Curbele cinetice obținute la temperatura de 343 K și soluție de 13% Na_2SO_3 pentru granule de 10,68 mm (*1*), granule de 17,47 mm (*2*) și plăci paralelipipedice (*3*)

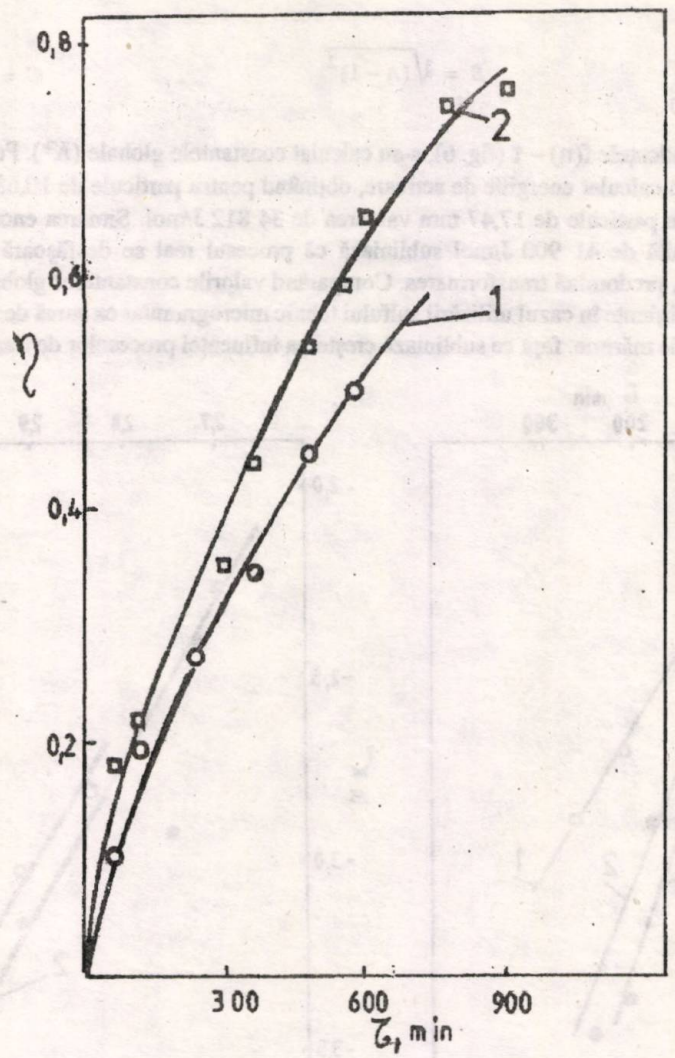


Fig. 5. Influența concentrației soluției de sulfit asupra vitezei procesului în cazul utilizării plăcilor la T=373 K
1 - soluție 12,16% Na_2SO_3; *2* - soluție 17,27% Na_2SO_3

Apelând la modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic combinat, transformare-transfer [8], s-au verificat datele experimentale, constatând că procesul real este descris de ecuația (3).

$$\tau = \frac{\rho^* \cdot d}{4 \cdot k \cdot C^0_{Na_2SO_3}} \cdot f(\eta) = K^* \cdot f(\eta) \qquad (3)$$

unde $f(\eta)$ are expresie diferită în funcție de excesul de sulf (Ns).

Astfel pentru exces nul expresia este:

$$f(\eta) = (1-\eta)^{3/2} - 1$$

iar pentru exces nenul se obține relația:

$$f(\eta) = \frac{1}{B} \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot ln \frac{\frac{(C+1)^2}{B-C+1}}{\frac{C+\sqrt[3]{(1-A\eta)^2}}{B+C \cdot \sqrt[3]{1-A\eta}+\sqrt[3]{(1-A\eta)^2}}} + \sqrt{3} \cdot \left(arctg \frac{\sqrt{3}}{2C-1} - arctg \frac{\sqrt[3]{1-A\eta} \cdot \sqrt{3}}{2C-\sqrt[3]{1-A\eta}} \right) \right]$$

în care:

$$A = \frac{1}{1+\frac{Ns}{100}} \qquad B = \sqrt[3]{(A-1)^2} \qquad C = \sqrt[3]{A-1}$$

Folosind dependenţele f(η) – τ (fig. 6), s-au calculat constantele globale (K^*). Pe baza dependenţelor $\ln K^*$ - T^{-1} (fig. 7) s-au calculat energiile de activare, obţinând pentru particule de 10,68 mm valoarea de 32 823,6 J/mol, iar pentru particule de 17,47 mm valoarea de 34 812 J/mol. Situarea energiilor de activare în apropierea valorii limită de 41 900 J/mol subliniază că procesul real se desfăşoară după un mecanism combinat în care, însă, predomină transformarea. Comparând valorile constantelor globale (K^*) calculate cu valorile constantelor obţinute în cazul utilizării sulfului tehnic microgranular ca sursă de sulf [8], se observă o diferenţă de un ordin de mărime, fapt ce subliniază creşterea influenţei proceselor de transfer.

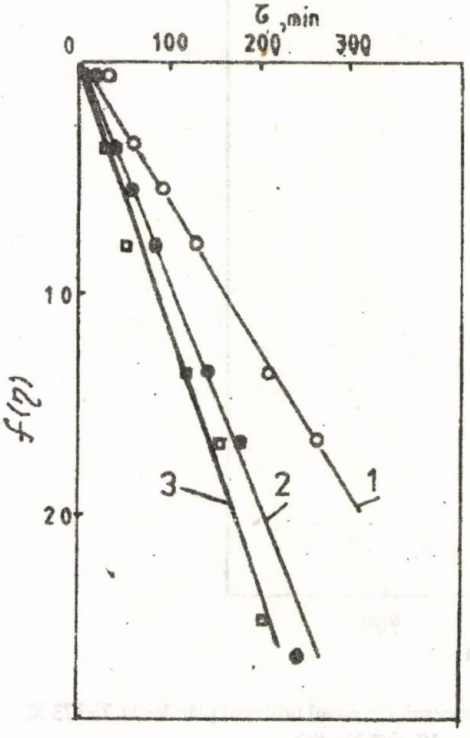


Fig. 6. Dependenţele f(η) - τ în cazul granulelor de 10,68 mm
1 - 323 K; *2* - 343 K; *3* - 353 K

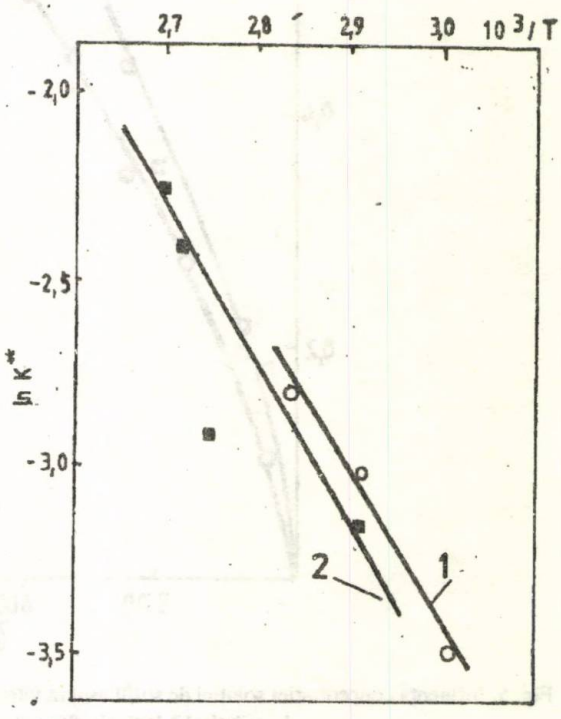


Fig. 7. Dependenţele $\ln K^*$ - $1/T$ pentru granule de 10,68 mm (*1*) şi 17,47 mm (*2*), soluţie 13% Na_2SO_3

Deoarece mărirea concentraţiei sulfitului de sodiu din soluţie compensează relativ puţin scăderea vitezei procesului datorată creşterii dimensiunii particulelor, este indicat ca procesul de sinteză a tiosulfatului să se realizeze în două faze şi anume, o primă fază în care accentul se pune pe mărunţire şi a doua în care accentul este pus pe intensificarea procesului chimic. Cele două faze pot fi realizate, prima într-o moară cu bilă, iar a doua într-un reactor cu agitare.

Concluzii

Cercetările experimentale efectuate la scară de laborator au evidenţiat, atât posibilităţile reale de granulare a deşeului de la filtrarea sulfului, cât şi prelucrabilitatea granulelor de deşeu în procesul de obţinere a tiosulfatului. Dintre variantele tehnologice posibile de obţinere a pentahidratului, varianta cu recircularea soluţiei mume în etapa procesului chimic s-a dovedit cea mai atractivă, atât din considerente energetice, cât şi din cele tehnologice, legate de prevenirea descompunerii tiosulfatului de sodiu.

Studiul cinetic al procesului de obţinere a tiosulfatului de sodiu din granule cu diametrul de peste 10,68 mm şi sulfit de sodiu tehnic a evidenţiat următoarele:

- temperatura are o influenţă semnificativă şi favorabilă asupra vitezei procesului global;
- creşterea dimensiunii granulelor micşorează semnificativ viteza procesului;

- mecanismul cel mai probabil este unul combinat, transfer-transformare, cu o pondere semnificativă a reacției chimice;

- pentru a compensa scăderea vitezei procesului datorită dimensiunilor mari ale granulelor este indicat ca procesul chimic să aibă loc concomitent cu mărunțirea solidului, folosind, cel puțin în primă fază a procesului, o moară cu bilă.

Notații

E1, E2, E3	- experiențele 1,2 și 3, cu raport de recirculare mare;
E4	- experiența 4, cu raport redus de recirculare;
$X_{T.S}^0$	- fracția masică a tiosulfatului din soluția retur;
m_S^0	- cantitatea de sulfit utilizată, kg/m^3 soluție retur;
m_D^0	- cantitatea de deșeu utilizată, kg/m^3 soluție retur;
m_{H2O}^0	- cantitatea de apă utilizată, kg/m^3 soluție retur;
τ	- durata, durata finală a procesului, min;
T	- temperatura de lucru, K;
S	- sulfit de sodiu;
C^0_{Na2SO3}, C_{Na2SO3}	- concentrația inițială și la un moment dat a sulfitului de sodiu, mol/l;
$C_{Na2S2O3}$	- concentrația tiosulfatului la un moment dat, mol/l;
$V_{[]l}^0$	- volumul soluției de sulfit, l;
X_{SN}^0	- fracția sulfului din deșeu;
ρ^*	- densitatea molară a sulfului, kmol/m^3;
d	- diametrul granulelor, m;
K^*	- constanta globală a vitezei procesului, 1/min.

Bibliografie

1. SZÉP, A. și GAVRILĂ, L., Studii și cercetări, Universitatea Bacău, IV, 1991, p. 356
2. SZÉP, A., BALASANIAN, I. și GRIGORIU, I., Valorificarea deșeului solid din industria acidului sulfuric (în curs de publicare)
3. MENKOVSKII, M.A. și IAVORSKII, V.T., Tehnologhia serî, Izd. Himia, Moscova, 1985
4. FLOREA, O. și DIMA, R., Rev. Chim., (București), **43**, nr. 7, 1992, p. 382
5. BALASANIAN, I., Brevet RO 99184/1989
6. xxx - Stas 1817/2-1975
7. BALASANIAN, I., GRIGORIU, I. și SZEP, A., Rev. Chim., (București), **25**, nr. 7, 1974, p. 533
8. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., GRIGORIU, I. și SZÉP, A., Rev. Chim., (București), **25**, nr. 3, 1974, p. 197

Intrat în redacție: 4.IV.1995

AURELIA VASILE

Corelaţii între compoziţia amestecului de sinteză şi unele proprietăţi ale zeolitului silicios ZSM-5

C.Z.: 661.183.48

In this paper a study of the evolution composition of the synthesis mixture during crystallization of the high siliceous ZSM-5 zeolites, in the presence of ethanol, is presented.

A mathematical relationship between composition of the two phases in the aluminumsilicate hydrogel, has been established.

The main properties of the high siliceous ZSM-5 were found to be strongly dependent on the ethanol amount in the synthesis mixture.

Sinteza zeolitului înalt silicios ZSM-5, termen limită al familiei pentasil, efectuată pentru prima oară din amestecuri de reacţie ce conţineau baze (săruri) cuaternare de tetraalchilamoniu [1], a suscitat un interes deosebit. Numeroasele studii ce au urmat au dus la elucidarea diverselor aspecte referitoare la cinetica şi mecanismul procesului de cristalizare, natura şi rolul compuşilor organici [5-13].

Cu toate progresele făcute, mecanismele de cristalizare propuse [2-4] sunt valabile doar pentru cazuri particulare ale sintezei, iar rolul gamei diverse de compuşi organici, cu sau fără azot, utilizaţi ulterior la cristalizarea zeolitului ZSM-5, nu este în prezent deplin cunoscut.

Hotărâtoare în sinteza zeoliţilor este, cum se ştie, compoziţia oxidică a amestecului de reacţie, existând aşa-numitele domenii compoziţionale generatoare ale unei anumite structuri. Însă, când în mediul de sinteză este prezent şi un compus organic, cum este cazul zeolitului ZSM-5, este de aşteptat ca acesta să exercite anumite influenţe atât asupra mecanismului de cristalizare, cât şi asupra proprietăţilor zeolitului obţinut. Pornind de la această ipoteză, lucrarea prezintă un studiu al evoluţiei compoziţiei amestecului de sinteză în decursul cristalizării zeolitului silicios ZSM-5, în vederea stabilirii corelaţiei compoziţie amestec - proprietăţi produs cristalin obţinut.

Partea experimentală

Pentru efectuarea studiului propus, s-a folosit un amestec de reacţie cu următoarea compoziţie oxidică: $SiO_2/Al_2O_3 = 94$; $Na_2O/Al_2O_3 = 8,6$; $Na_2SO_4/Al_2O_3 = 19$; $H_2O/Al_2O_3 = 3870$. Ca surse de siliciu şi aluminiu s-au folosit soluţie de silicat de sodiu (28,8% SiO_2; 8,9% Na_2O şi 62,3% H_2O), respectiv $Al_2(SO_4)_3\ 18H_2O$, iar ca formator organic, etanolul (EtOH).

S-au efectuat mai multe serii de sinteze pentru care s-au menţinut constante compoziţia oxidică, volumul amestecului şi temperatura (175 + 2°C), variindu-se cantitatea de etanol şi durata de cristalizare. Astfel, raportul molar R=EtOH/Al_2O_3 a luat valori în intervalul 0-200, iar durata de cristalizare în intervalul 0,5-21 h.

La fiecare sinteză realizată, faza solidă obţinută a fost analizată chimic şi structural cu ajutorul difracţiei de raze X, iar faza lichidă s-a analizat chimic, determinându-se numai conţinutul în constituenţi de bază: siliciul (SiO_2) şi aluminiul (Al_2O_3).

Dr.chim. AURELIA VASILE, Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi, Facultatea de Chimie

Rezultate şi interpretări

Urmărind compoziţia fazei lichide rezultate după separarea hidrogelului aluminosilicatic imediat după formarea şi omogenizarea acestuia (fig. 1), se constată că etanolul prezent în mediul de reacţie, modifică repartiţia siliciului şi aluminiului între faza solidă şi lichidă a hidrogelului iniţial.

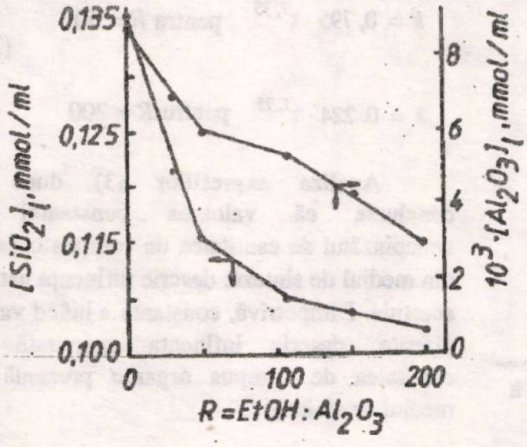


Fig. 1. Variaţia concentraţiei SiO_2 şi a Al_2O_3 în faza lichidă a hidrogelului aluminosilicatic iniţial (t=22°C)

Astfel, creşterea cantităţii de etanol, duce la scăderea diferenţiată a concentraţiei celor doi componenţi în faza lichidă, favorizând formarea unui schelet al hidrogelului mai concentrat în constituenţii de bază ai reţelei zeolitice.

În decursul cristalizării, concentraţia SiO_2 şi a Al_2O_3 în faza lichidă evoluează diferit.

Concentraţia SiO_2 în faza lichidă (fig. 2), scade accentuat în primele 7 h ale cristalizării pentru ca apoi să crească, tinzând către o valoare constantă, care reprezintă concentraţia de echilibru fază lichidă (ape mamă) - fază solidă cristalină. Creşterea cantităţii de etanol din mediul de reacţie duce la descreşterea concentraţiei SiO_2 în faza lichidă.

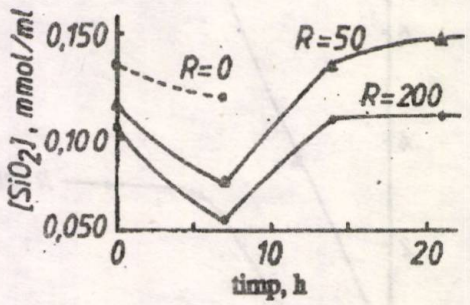


Fig. 2. Variaţia concentraţiei SiO_2 în faza lichidă în decursul cristalizării

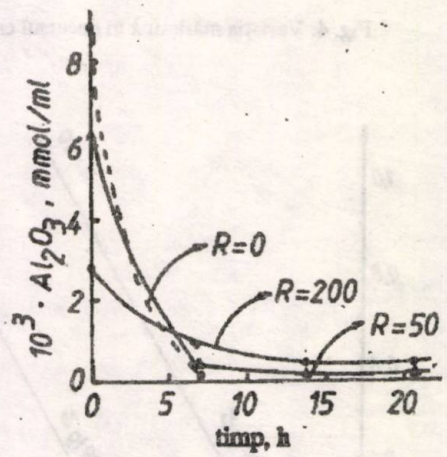


Fig. 3. Variaţia concentraţiei Al_2O_3 în faza lichidă în decursul cristalizării

Concentraţia Al_2O_3 în faza lichidă (fig. 3) înregistrează de asemenea o scădere accentuată în primele 7 h, după care scăderea este mult mai lentă atingând repede valoarea de echilibru. Spre deosebire de SiO_2, concentraţia Al_2O_3 în faza lichidă creşte odată cu creşterea cantităţii de etanol. În figurile 2 şi 3, curba figurativă pentru seria cu $R = 0$ a fost reprezentată numai pe intervalul 0-7 h,deoarece numai în acest interval produsele sunt comparabile.

Corelând variaţia concentraţiei SiO_2 şi a Al_2O_3 cu cea a etanolului din mediul de reacţie, rezultă că prezenţa acestuia în cantitate crescătoare duce la formarea unor produse zeolitice mai bogate în siliciu.

Faza solidă a hidrogelului aluminosilicatic, aflată permanent în echilibru cu faza lichidă, va reflecta fidel variaţia compoziţiei acesteia. Astfel, între compoziţiile celor două faze exprimate prin raportul silicic, există în orice moment o relaţie de forma:

$$\left[\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right]_l = k\left[\frac{SiO_2}{Al_2O_3}\right]_s \qquad (1)$$

unde: k este o mărime ce exprimă proporţionalitatea dintre cele două rapoarte;

l, s - indică faza lichidă, respectiv solidă

Din reprezentarea grafică a variaţiei mărimii, k, în decursul cristalizării (fig. 4), se poate deduce că aceasta are următoarea expresie:

$$k = a \cdot \tau^b \qquad (2)$$

unde: τ - este durata cristalizării, h;

a, b - sunt constante,

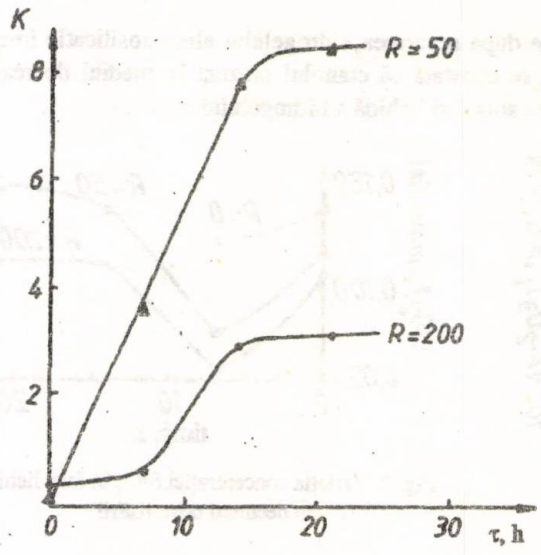


Fig. 4. Variația mărimii *k* în decursul cristalizării

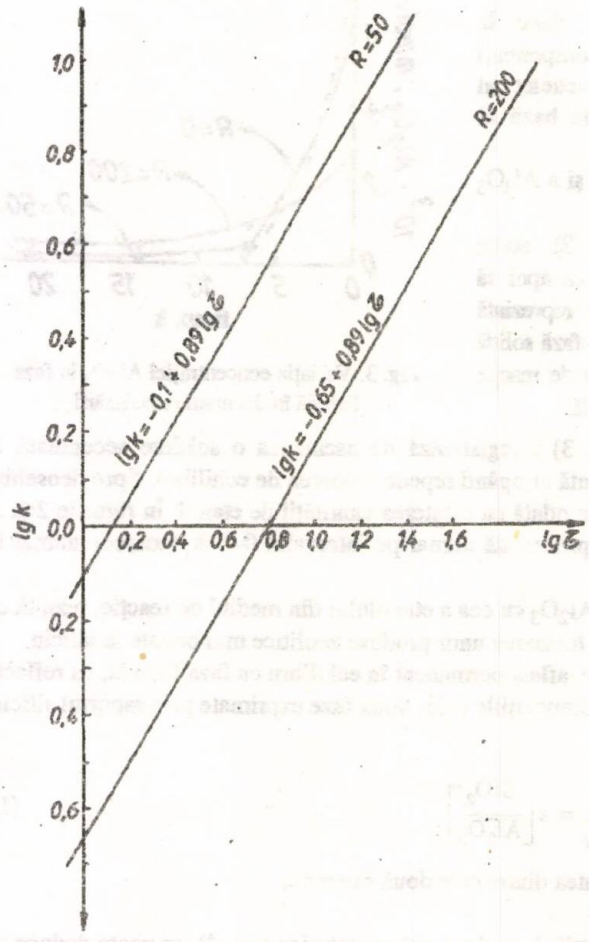


Fig. 5. Variația mărimii k în decursul cristalizării, în coordonate logaritmice

Valorile constantelor *a* și *b* s-au calculat din reprezentarea grafică în coordonate lg k - lg τ (fig. 5), expresia analitică obținută pentru mărimea *k*, fiind:

$$k = 0,795 \cdot \tau^{7,75} \quad \text{pentru } R = 50$$
$$k = 0,224 \cdot \tau^{7,75} \quad \text{pentru } R = 200 \qquad (3)$$

Analiza expresiilor (3) duce la concluzia că valoarea constantei *b*, nedepinzând de cantitatea de compus organic din mediul de sinteză, descrie influența naturii acestuia. Dimpotrivă, constanta *a* luând valori diferite, descrie influența exercitată de cantitatea de compus organic prezentă în mediul de sinteză.

Gradul de cristalinitate s-a determinat pe baza spectrelor de raze X comparativ cu o probă de referință a cărei cristalinitate a fost de 100%, folosind relația:

$$C = \left(\sum_1^n I_p / \sum_1^n I_{pr}\right) \cdot 100$$

unde: I_p este intensitatea relativă a picurilor din proba de analizat;

I_{pr} - intensitatea relativă a picurilor din proba de referință;

n - numărul picurilor

Datele din tabelul 1 arată că raportul molar SiO_2/Al_2O_3 al probei ZSM-5 cu cristalinitate maximă crește odată cu creșterea cantității de etanol din mediul de sinteză. Aceasta duce la concluzia că etanolul favorizează reținerea aluminiului în faza lichidă, ducând astfel la formarea unui produs cristalin mai silicios. Se constată, de asemenea, că raportul molar SiO_2/Al_2O_3 în zeolitul cristalin obținut este întotdeauna mai mic decât raportul existent în amestecul inițial și tinde către valoarea acestuia la creșterea cantității de etanol din mediul de sinteză.

Pentru a ilustra influențele exercitate de compusul organic asupra proprietăților adsorbtive ale zeolitului ZSM-5, s-au determinat capacitățile de adsorbție față de apă și *n*-hexan, rezultatele fiind redate în tabelul 1.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PROBELOR ZEOLITICE ZSM-5 CRISTALIZATE ÎN PREZENȚĂ DE ETANOL

Proba	*R*	SiO_2/Al_2O_3	Cristalinitate, %	Capacitate de adsorbție	
				apă, %	*n*-hexan, %
Z-0,5	50	148,85	amorf	19,14	-
Z-7	50	79,50	11,00	11,20	1,85
Z-14	50	78,23	19,75	7,25	3,14
Z-21	50	76,60	100	4,68	6,29
Z'-0,5	200	101,90	amorf	18,80	-
Z'-7	200	90,75	94,50	4,67	4,89
Z'-14	200	81,56	97,00	3,77	5,67
Z'-21	200	80,57	100	3,61	7,75

Scăderea capacității de adsorbție a apei este datorată caracterului hidrofob al structurii cristaline tip ZSM-5 care adsoarbe preferențial hidrocarburile (molecule nepolare). Acest caracter este consecința compoziției sale: numărul mic de atomi de Al tetraedric din rețea, imprimă acesteia polaritate mică. La creșterea raportului SiO_2/Al_2O_3, capacitatea de adsorbție a apei scade iar indicele de hidrofobicitate crește, fapt confirmat de date din literatură [14,15].

Comparând rezultatele obținute pentru probele cu cristalinitate maximă, se constată că acestea sunt în bună concordanță cu valorile raportului silicic și implicit cu ale cantității de etanol prezent în mediul de sinteză, hidrofobicitatea probelor crescând odată cu raportul silicic.

În concluzie se poate afirma că pentru aceeași compoziție oxidică generatoare de structură zeolitică ZSM-5, creșterea cantității de etanol prezentă în mediul de sinteză, favorizează cristalinizarea mai rapidă a unor probe cu cristalinitate, raport silicic și hidrofobicitate din ce în ce mai mare.

Concluzii

Studiul efectuat a dus la stabilirea unei expresii ce descrie legătura dintre compoziția fazei lichide și solide a hidrogelului aluminosilicatic generator al structurii zeolitice silicioase ZSM-5.

S-a arătat, de asemenea, că gradul de cristalinitate, raportul molar SiO_2/Al_2O_3, capacitățile de adsorbție față de apă și *n*-hexan ale zeolitului silicios ZSM-5 sunt dependente de cantitatea de etanol prezentă în mediul de sinteză.

Bibliografie

1. ARGAUER, R. J. și LANDOLT, G. R., Brevet SUA, 3.702.886, 1972
2. DEROUANE, E. G., DETREMMERIE, S., GABELICA, Z. și BLOM, N., Applied Catalysis, **1**, 1981, p. 201
3. GABELICA, Z., BLOM, N. și DEROUANE, E. G., Applied Catalysis, **5**, 1983, p. 227
4. BRUNNER, G. O., Zeolites, **12**, 1992, aprilie/mai, p. 428
5. VASILE, A. și CRUCEANU, M., Brevet RO 86665/1984
6. VASILE, A., CRUCEANU, M. și BÎLBĂ, N., Brevet RO 89122/1985
7. DUȘOIU, N., CRUCEANU, M. și VASILE A., Spectroscopy Letters, **19**, nr. 4, 1986, p. 353
8. DUȘOIU, N., VIERIU, P., VASILE, A. și CRUCEANU, M., Spectroscopy Letters, **19**, nr. 8, 1986, p. 343
9. VASILE, A., Teză de doctorat, Iași, 1987
10. JDANOV, S. P., KOGAN, S. B., DARAGAN, V. K. și ALEKSANDROVA, N. V., Proceedings of the International Symposium on Zeolite Catalysis, Siofok, Ungaria, 13-16 mai, 1985, p. 129
11. VAN der GAAG, F. J., JANSEN, J. C. și van BEKKUM, H., Proceedings of the International Symposium, Portorose-Iugoslavia, 1985, p. 81
12. KAWAMURA, I. și KICHINARI, H., Chem. Express, **5**, nr. 2, 1990, p. 45
13. SONG TIANYOU, XU RUREN, LI LIYUN și YE ZHAOHUI, Proceedings of the International Conference, Tokio, 12-17 august, 1986, p. 201
14. HONGYAN, L., JUAN, L., MULIANG, Y. și BAOXIANG, L., Proceedings of the International Zeolite Symposium, Portorose-Iugoslavia, 1985, p. 81
15. WEITKAMP, J., KLEINSCHMIT, P., KISS, A. și BERKE, C. H., Extended Abstracts and Program, Ninth International Zeolite Conference, Montreal, 5-10 iulie, 1992

Intrat în redacție: 24.IX.1993

M.E. KHALIFA
H.M. ABU EL-NADER

Studiul spectrometric al complexării Ni (II) cu fenantrachinon monofeniltiosemicarbazonă

C.Z.: 546.74:543.42

Ni(II) reacts with the laboratory synthesized phenantraquinone monophenylthiosemicarbazone (PPTS) forming a stable coloured complex. At room temperature, the colour of Ni-PPTS complex needs ≈45 minutes for complete development at pH ≥ 6. The stoichiometric ratio of the formed compound in solution is 1:2 (Ni:PPTS) at pH 8, with a conditional stability constant of 6.8 x 10^{10}, log β_n:10.83. Under the optimum conditions, the colour of the formed complex has been used for the spectrophotometric determination of Ni(II) over the range 0.01-1.1 μg ml^{-1}, ε = 4.1 x 10^4 l mol^{-1} cm^{-1} at 536 nm. The interference caused by different ions has been controlled using thiourea as a masking agent. The thermodynamic parameters of the reaction, namely, ΔH, ΔG* and Δ S* are calculated based on the kinetic measurements and their values indicated the relatively slow reaction rate.*

În ultima vreme, complecşii unor ioni metalici cu tiosemicarbazide şi tiosemicarbazone s-au bucurat de o atenţie considerabilă, datorită activităţii lor potenţiale împotriva bolilor [1], ciupercilor [2], precum şi datorită utilizării lor în industrie [3]. Fenantrachinon-monotiosemicarbazona s-a utilizat ca reactiv în determinări spectrometrice [4] şi ca indicator în determinările complexometrice ale unor ioni metalici [5]. Se cunoaşte [6,7] utilizarea fenantrachinon-monoximei ca reactiv spectrofotometric în determinarea Ni(II) şi Fe(II) [6,7]. În prezentul studiu s-a investigat prin metode spectrometrice şi cinetice reacţia Ni(II) şi Fe(II) cu fenantrachinon-monofeniltiosemicarbazona (PPTS). Evoluţia culorii complexului format a fost utilizată în determinarea urmelor de Ni(II) în soluţie, iar măsurătorile cinetice au avut ca scop calcularea parametrilor termodinamici de activare pentru reacţia prezentată.

Partea experimentală

Toţi reactivii chimici utilizaţi au fost de puritate analitică; soluţia de Ni(II) (0,5 mg/ml) s-a preparat prin dizolvarea a 0,142 g $NiCl_2.H_2O$ în 100 ml de apă dublu distilată şi s-au adăugat câteva picături de acid clorhidric pentru împiedicarea hidrolizei. Concentraţia exactă de Ni(II) s-a determinat prin titrarea cu soluţie standard de EDTA 0,01 M. S-au folosit soluţii tampon pe bază de acetat şi borat [8] pentru reglarea *p*H în domeniul 4-9.

Prepararea PPTS

O soluţie fierbinte de 4-feniltiosemicarbazidă (0,334 g, 2 mmol în etanol) s-a adăugat la 9,10-fenantrachinonă (0,416 g, 2 mmol) dizolvată într-o cantitate minimă de acid acetic glacial şi apoi soluţia s-a fiert în reflux timp de aproximativ o oră. Cristalele portocalii de PPTS s-au filtrat, s-au spălat cu etanol, s-au recristalizat din etanol absolut şi în cele din urmă s-au uscat într-un exicator pe $CaCl_2$ anhidră sub vid [p.t. 198°C, C, 70,3 (70,6), H, 4,1 (4,2)].

Dr.M.E.KHALIFA şi dr.H.M.ABU EL-NADER, Universitatea Mansoura, Facultatea de Ştiinţe, Mansoura, Egipt

Modul de lucru pentru măsurătorile spectrometrice şi cinetice

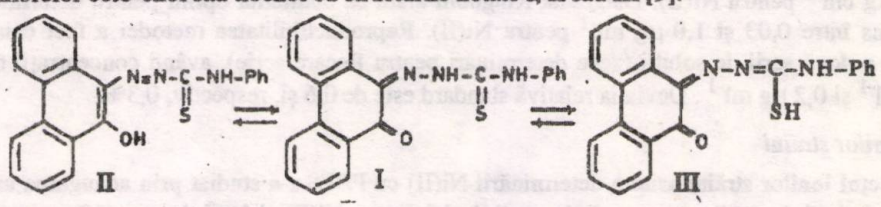
Pentru măsurătorile de absorbanţă s-au preparat probe în baloane cotate de 10 ml prin amestecarea unei cantităţi corespunzătoare de soluţie de Ni(II) (< 1 ppm Ni), cu 2 ml soluţie tampon de *p*H 6, şi 1,5 ml PPTS (0,2% greutate/volum în acetonă). Soluţia s-a diluat cu un amestec în acetonă-apă pentru a se obţine un amestec de acetonă-apă 70% v/v.

Pentru a urmări cinetica reacţiei dintre Ni(II) şi PPTS, toate soluţiile s-au lăsat să se echilibreze la temperatura dorită timp de o oră, înainte de amestecare. Apoi soluţia se prepară în mod obişnuit pentru fiecare studiu cinetic. Din amestecul de reacţie se transferă o cotă parte în cuva de cuarţ de 1 cm, care se introduce în camera termostatică a spectrofotometrului şi se înregistrează absorbanţa la intervale diferite de timp faţă de o probă martor, continuând reactiv. Spectrele de absorbţie ale soluţiilor s-au înregistrat pe un fotometru Perkin Elmer 3B.

Rezultate şi discuţii

Cercetările preliminare au arătat că reacţia Ni(II) cu PPTS, la *p*H > 6, se desfăşoară relativ încet la temperatura camerei. Formarea culorii de un roşu intens este completă după aproximativ 45 min la 22±2°C. Aceeaşi colorare s-a obţinut prin încălzirea amestecului Ni(II) – PPTS în soluţie tampon pe o baie de apă, la 60°C, timp de 5 min.

Spectrele de absorbţie ale soluţiilor de PPTS ($1x10^{-4}$M în acetonă – apă 70% v/v) s-au înregistrat pe domeniul de *p*H 0,5-12. Rezultatele obţinute arată că PPTS există în trei forme diferite acido-bazice în soluţie şi anume: LH_2^+, LH şi L^-. Specia monoprotonată LH_2^+ (λ_{max} = 420 nm) este prezentă în mediu puternic acid (*p*H < 1,0). În domeniul de *p*H 1,5-10, forma oranj LH neutră prezintă spectrul de absorbţie caracterizat prin prezenţa a două maxime, la 410 nm şi 450 nm (fig. 1*a*).Prezenţa acestor maxime se poate atribui echilibrelor ceto-enol sau tioenol cu structurile notate I, II sau III [9].



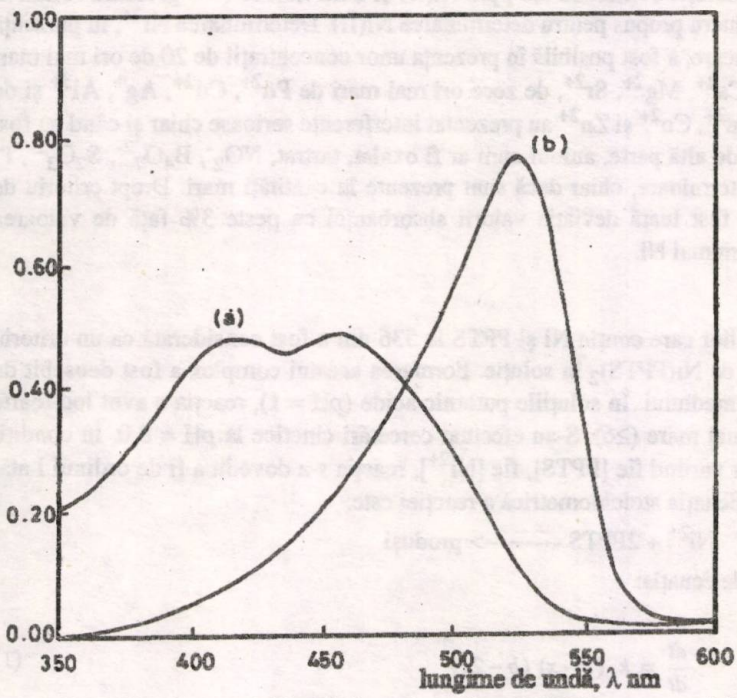


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale soluţiilor:

a – 1 ml PPTS 5 x 10^{-3} M + 2 ml soluţie tampon (*p*H 8);

b – *a* + 0,2 ml Ni(II) $1x10^{-3}$ M. Volumul se completează până la 10 ml cu amestec acetonă-apă până se ajunge la raportul acetonă:apă (v/v) de 70:30

La *p*H mai mare (*p*H >10,5) se observă modificări în spectru. Scăderea intensităţii benzii de la 410 nm şi creşterea intensităţii la 450 nm, precum şi deplasarea ei la 470 nm vin în sprijinul teoriei prezenţei formei enol (I) sau tioenol (III), aşa cum s-a arătat în echilibrele anterioare. Banda de la 410 nm poate fi atribuită formei ceto (I), în timp ce cealaltă bandă, de la 470 nm, se atribuie fie formei (II), fie celei (III).

Prezența punctului isosbestic se poate datora existenței echilibrului dintre formele neutră și anion cu o singură sarcină negativă ale PPTS existente în soluție. S-a determinat valoarea pK_{aLH/L^-} de 11,0±0,02.

Spectrele obținute în soluții conținând Ni(II) și PPTS în diferite proporții arată prezența unui singur echilibru de complexare pe domeniul de *p*H 5-9, prezentând absorbanța maximă la 536 nm (fig. 1*b*). Complexul se formează prin interacțiunea Ni(II) cu forma LH a reactivului, conform ecuației generale:

$$Ni^{2+} + 2LH \rightleftharpoons NiL_2 + 2H^+$$

Stoichiometria complexului Ni-PPTS în soluție

Raportul stoichiometric al speciilor formate în soluție s-a determinat prin metoda variației continui [10]. În soluții având concentrație totală, $C_M + C_L = 5X10^{-4}$ M, la *p*H = 6,0, variația absorbanței cu fracția molară prezintă un maxim care corespunde unui raport al componentelor de 1:2 Ni:PPTS, la λ_{max} = 536 nm. De fapt, formarea acestui compus nu este chiar completă la punctul de inflexiune corespunzător raportului stoichiometric. Așadar, absorbanța *A* se consideră a fi mai mică decât absorbanța limitativă A_m, care apare numai pentru complecșii foarte stabili. Raportul A/A_m se folosește pentru calculul constantei de formare, aplicând metoda Harvy și Manning. Constanta condițională de stabilitate a fost determinată a fi 6,8 x 10^{10} ($\log \beta = 10,83$).

Valabilitatea legii lui Beer și sensibilitatea

În condiții optime, la 536 nm se obține o porțiune lineară a curbei de calibrare pe domeniul de concentrație de 0,01-1,5 ppm Ni^{2+}. Ecuația de regresie a curbei de calibrare, obținută prin metoda celor mai mici pătrate, este $A = 41150,6\ [Ni^{2+}] + 0,0003$. Coeficientul molar de absorbtivitate al complexului Ni-PPTS este $4,11x10^4$ l mol^{-1} cm^{-1}, la 536 nm, ceea ce corespunde indicelui de sensibilitate Sandell, de $1,4x10^{-3}$ μg cm^{-2} pentru Ni(II). Diagrama Ringbom arată că domeniul optim pentru determinări precise este cuprins între 0,03 și 1,0 μg ml^{-1} pentru Ni(II). Reproductibilitatea metodei a fost controlată prin analizarea a două serii de soluții (zece determinări pentru fiecare serie), având concentrații de Ni(II) de 0,08 μg ml^{-1} și 0,2 μg ml^{-1} . Deviația relativă standard este de 0,6 și, respectiv, 0,3%.

Efectul ionilor străini

Efectul ionilor străini asupra determinării Ni(II) cu PPTS s-a studiat prin adăugarea unei cantități cunoscute de ioni de studiat într-o soluție conținând 0,5 ppm Ni(II) și 1 ml tiouree (5% greutate/volum în acetonă) și s-a urmat procedeul de lucru propus pentru determinarea Ni(II). Determinarea Ni^{2+}, în prezență de tiouree ca puternic agent de mascare, a fost posibilă în prezența unor concentrații de 20 de ori mai mari de Hg^{2+}, Fe^{3+}, Pt^{4+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, de zece ori mai mari de Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Al^{3+} și de cinci ori mai mari de Cu^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}. Co^{2+} și Zn^{2+} au prezentat interferențe serioase chiar și când au fost prezente în cantități de 1 ppm. Pe de altă parte, anioni cum ar fi oxalat, tartrat, NO_2^-, $B_4O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, I^-, SiO_3^{2-}, F^- și Br^- nu interferă în determinare, chiar dacă sunt prezente în cantități mari. Drept criteriu de toleranță pentru un anumit ion, a fost luată deviația valorii absorbanței cu peste 3% față de valoarea determinată în soluție care conține numai Ni.

Cinetica reacției

Creșterea absorbanței soluțiilor care conțin Ni și PPTS la 536 nm a fost considerată ca un criteriu pentru formarea complexului roșu de $Ni(PPTS)_2$ în soluție. Formarea acestui complex a fost deosebit de afectată de modificările de *p*H ale mediului. În soluțiile puternic acide (*p*H = 1), reacția a avut loc foarte încet, însă viteza a crescut la *p*H mai mare (≥6). S-au efectuat cercetări cinetice la *p*H = 8,0. În condiții constante de *p*H și temperatură, dar variind fie [PPTS], fie $[Ni^{2+}]$, reacția s-a dovedit a fi de ordinul I atât în raport cu PPTS cât și cu Ni(II). Ecuația stoichiometrică a reacției este:

$$Ni^{2+} + 2PPTS \longrightarrow \text{produși}$$

viteza de reacție este reprezentată de ecuația:

$$\frac{dt}{dt} = k_2 (a-x)\ (b-2x) \qquad (1)$$

unde *a* și *b* sunt concentrațiile inițiale de Ni(II) și respectiv PPTS, iar *x* este concentrația produsului final,

după un interval de timp, t. Integrarea ecuației (1) duce la:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} \quad (2)$$

Ecuația (2) poate fi exprimată în termeni de absorbanță, astfel:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{[\Sigma b - 2(A_t - A_0)]}{[b/a(A_\infty - A_t)]} \quad (3)$$

unde A_0 este absorbanța inițială a amestecului de reacție extrapolată, A_t este absorbanța după un timp t, A_∞ este absorbanța obținută după dezvoltarea completă a culorii, iar Σ este coeficientul de absorbanță al $Ni(PPTS)_2$, la 536 nm, și se poate calcula din relația:

$$\varepsilon = \frac{A_\infty - A_0}{a} \quad (4)$$

Pentru simplificarea calculelor, reacția Ni(II) cu PPTS s-a calculat în condiții de pseudo-prim ordin, PPTS fiind prezent în exces. Constanta reacției de ordinul I observată, k_{obs} (tabelul 1) s-a calculat din pantele dreptelor obținute prin reprezentarea grafică a $\log A_\infty / (A_\infty - A)$ (fig. 2). La temperaturi și pH constante, graficele reprezentând constantele de viteză de pseudo prim-ordin, în funcție de concentrația de Ni^{2+} sau de PPTS, s-au obținut linii drepte. Aceste linii trec prin punctul de origine, indicând faptul că se formează un singur complex, iar formarea lui este în esență completă [12].

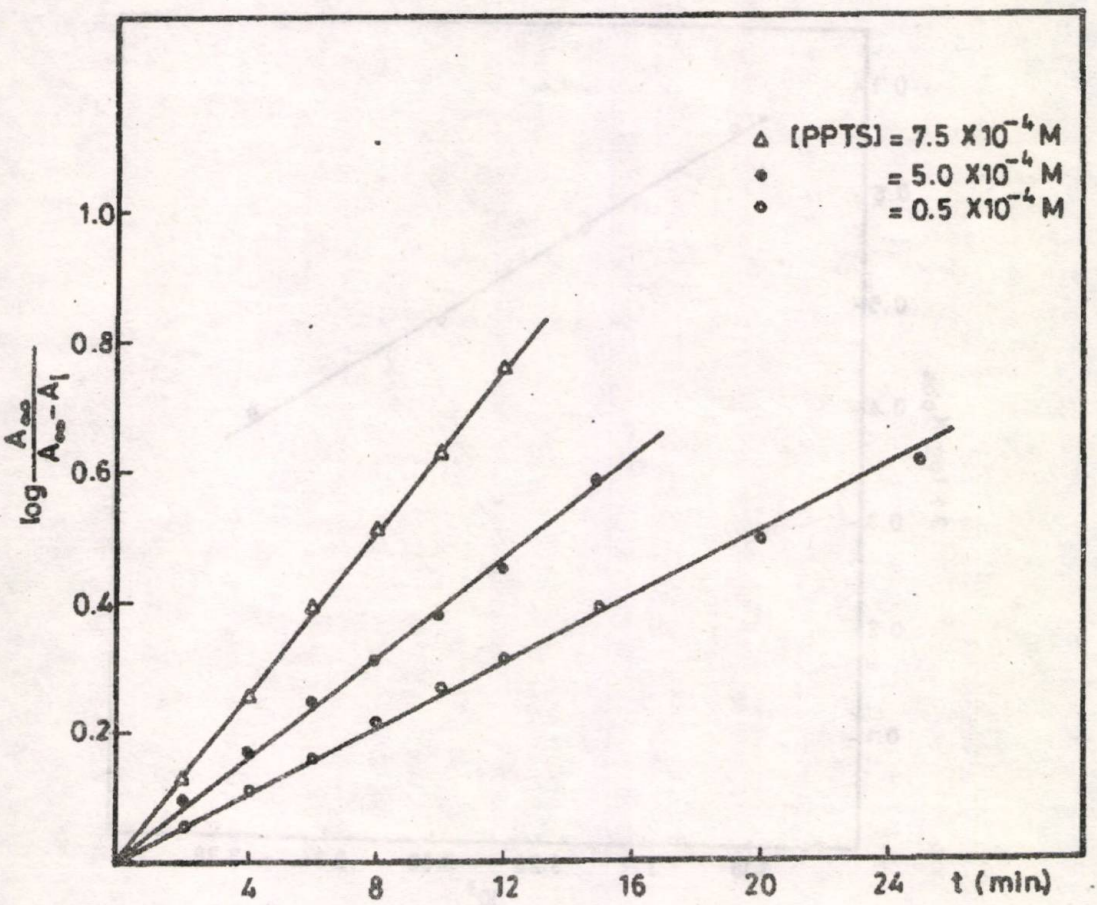


Fig. 2. Diagrama tipică de pseudo prim-ordin pentru reacția Ni(II) cu PPTS, la 24°C

Tabelul 1

VALORILE OBSERVATE ALE CONSTANTEI DE VITEZĂ DE PSEUDO PRIM-ORDIN ŞI PARAMETRII TERMODINAMICI DE ACTIVARE PENTRU REACŢIA Ni^{2+} CU PPTS

Temperatura, °C	24	30	35	40
$10^3\ k_{obs}$, s^{-1}	2,386	2,981	3,628	4,614
ΔG^*, $kJ.mol^{-1}$	87,682	88,942	89,947	90,825
ΔH^*, $kJ.mol^{-1}$	26,251	26,201	26,161	26,117
ΔS^*, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	-206,01	-206,99	-207,11	-209,94

Energia de activare $E^* = 28{,}721\ kJ.mol^{-1}$

Pentru calcularea parametrilor termodinamici s-au efectuat măsurători la diferite temperaturi: 24, 30, 35 şi 40°C, iar din curba Arrhenius (fig. 3) s-a calculat energia, rezultatul fiind 28,72 kJ mol^{-1}, ceea ce arată că reacţia necesită o energie redusă de activare. S-au calculat apoi parametrii termodinamici de activare, şi anume entalpia ΔH^*, energia liberă ΔG^* şi entropia ΔS^* (tabelul 1). Valorile primare negative ale entropiei de activare atestă o libertate redusă de mişcare în faza de tranziţie şi, deci, o reacţie relativ înceată. Valorile ΔS^* confirmă, aşa cum s-a sugerat, formarea unei structuri mai dense [13], cu un ligand mai voluminos.

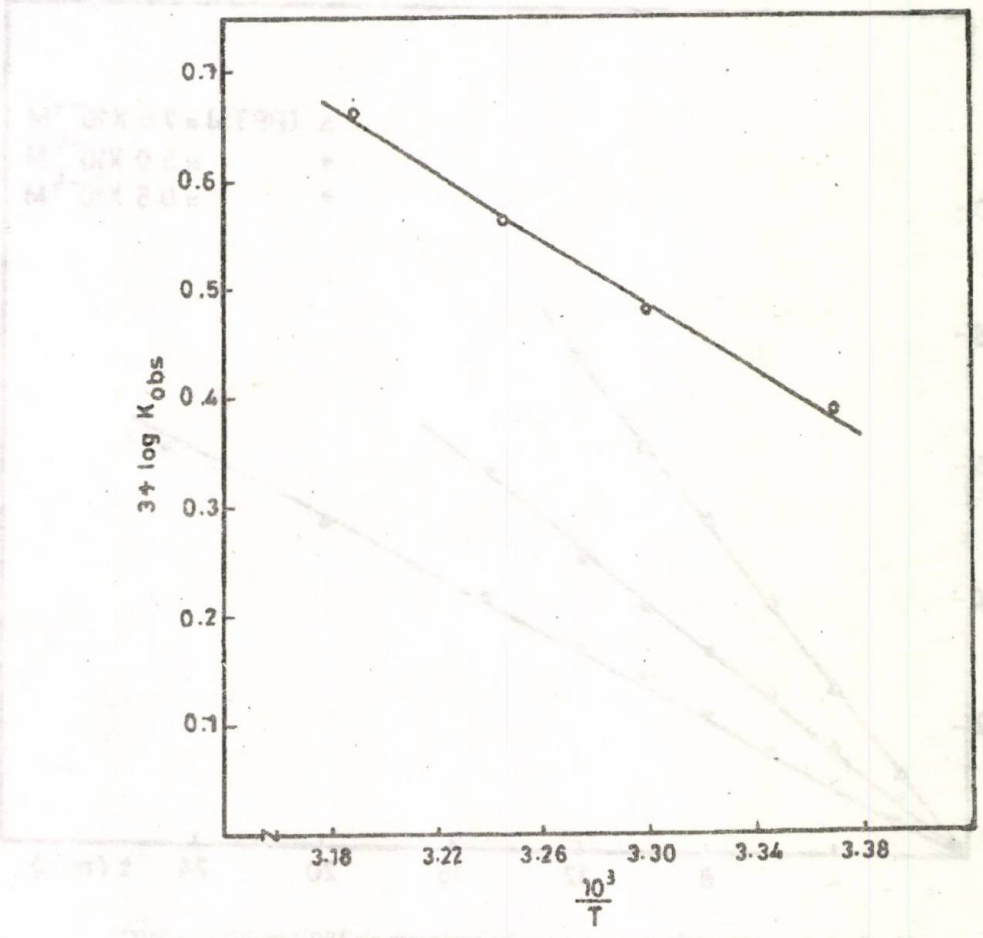


Fig. 3. Curbele Arrhenius pentru reacţia Ni(II) cu PPTS

Bibliografie

1. CAMPBELL, M.J.M., Coord.Chem.Rev., **15**, 1975, p. 279
2. MITAL, S.P., SHARMA, S.K., SINGH, R.V. şi TANDON, J.P., Curr.Sci., **50**, 1981, p. 483
3. CAMBELL, T.W., FOLDI, V.S. şi FARAGO, J.J., Appl.Polym.Sci., **2**, 1959, p. 155
4. KHASNIS, D.V. şi SHINDE, V.M., J.Indian Chem.Soc., **LIX**, 1982, p. 93
5. SINGH, A.K., TRIKHA, K.C., SINGH, R.P. şi KATYAL, M., Talanta, **22**, 1975, p. 551
6. KAMIL, F., SINDHWANI, S.K. şi SINGH, R.P., Ind.J.Chem., **16A**, 1978, p. 365
7. KAMIL, F., SINDHWANI, S.K. şi SINGH, R.P., Ann.Chim. Roma, **70**, 1980, p. 421
8. PERRIN, D.H. şi DEMPSEY, B., Tamponare pentru controlul pH şi al ionilor metalici, Chapman and Hall, Londra, 1974
9. BHOON, Y.K., Ind.J.Chem., **22A**, 1983, p. 433
10. JOB, P., Ann.Chim. Roma, **10**, 1928, p. 113
11. HARVEY, A.E. şi MANNING, D.L., J.Am.Chem.Soc., **72**, 1950, p. 4488
12. BENEITO, H.P. şi COLDIN, E., J.Chem.Soc. A, 1971, p. 2198
13. BENDIX, R., REINHOLD, J. şi HENNING, H., Inorg.Chim.Acta, **40**, 1980, p. 47

Intrat în redacţie : 29. I. 1996

Recenzie

ANDREI FLORIN DĂNEŢ, **Metode instrumentale de analiză chimică**, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1995

Cartea prof.dr. Andrei Florin Dăneţ, *Metode instrumentale de analiză chimică*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1995, 330 p., colecţia **Biblioteca de Ştiinţe**, Seria *Ştiinţe exacte şi ale naturii*, este un act de temeritate şi lăudabilă iniţiativă ce apare în foarte bune condiţii grafice (redactor - Virgil Spulber; coperta colecţiei - Simona Dumitrescu; tehnoredactor - Angela Ilovan) şi rodul fructificării unei notabile experienţe atât în domeniul analizei instrumentale, cât şi al consultării unei bogate bibliografii. Lucrarea este printre puţinele, nu numai în literatura de specialitate, care urmăreşte cu insistenţă să rezolve în corpusul ei intenţiile consemnate în *Prefaţă*, bine scrisă şi axată pe problematica de bază a cărţii. Ea "... se adresează absolvenţilor, inginerilor chimişti, biochimiştilor, precum şi altor specialişti care îşi desfăşoară activitatea în laboratoare uzinale de control al producţiei, de control al poluării mediului, în laboratoarele de analize medicale, în laboratoare de cercetare, precum şi în alte numeroase tipuri de laboratoare, a căror activitate este orientată în domeniul analitic". Evident, cartea este şi în atenţia studenţilor şi doctoranzilor, care au în planul de pregătire metodele instrumentale de analiză sau alte discipline înrudite cu aceasta. *Metode instrumentale de analiză chimică* este o investigaţie de ţinută academică, care ,pentru toate metodele de analiză prezentate, pune în discuţie atât principiile de bază ale acestora şi ale aparaturii utilizate, cât şi aspectele caracteristice ale efectuării determinărilor analitice, motivându-se sensibilitatea, selectivitatea şi domeniile de aplicare ale diferitelor metode.

Totodată, la unele dintre metodele de analiză discutate, autorul prezintă şi o parte aplicativă, care ilustrează performanţele acestora. Precizăm, pentru cei interesaţi, că o importantă categorie a metodelor instrumentale de analiză – metodele electroanalitice – nu sunt tratate în lucrarea de faţă, pentru că ele au făcut obiectul cărţii *Analiză instrumentală. Metodele electroanalitice*, Editura Universităţii, Bucureşti, 1993. Densitatea şi rigurozitatea informaţiilor creează un fond ideatic funcţional, potenţând noutăţile "de ultimă oră": astăzi se poate vorbi despre o revoluţie instrumentală în chimia analitică. Pe parcursul celor 11 capitole, profesorul A.Fl.Dăneţ reuşeşte să demonstreze că analiza instrumentală se dezvoltă în mod cert viguros, pe baza realizărilor obţinute în chimia teoretică şi în tehnicile instrumentale, în electronică, optică şi automatică. De asemenea, aparatele moderne de analiză au incluse microprocesoare sau sunt cuplate cu calculatoare, rezolvând multe dintre activităţile analistului: selectează parametrii optimi de lucru, sesizează sursele de erori, prelucrează datele experimentale obţinute etc. Deşi reliefează perfecţionarea deosebită a instrumentelor, autorul, printr-o tehnică asemănătoare basoreliefului, evidenţiază rolul esenţial al chimistului analist în efectuarea determinărilor analitice. Cum bine se nuanţează, fără o cunoaştere aprofundată a proceselor chimice sau fizice care însoţesc determinările analitice, a interferenţelor ce pot avea loc, precum şi a principiilor de funcţionare şi a performanţelor aparatelor utilizate, chimistul analist nu poate fi sigur niciodată de corectitudinea rezultatelor obţinute. Desigur, tehnicile statistice contribuie la reducerea influenţei unor erori întâmplătoare, dar analistului îi revine sarcina depistării şi eliminării erorilor sistematice care pot afecta rezultatele analitice. Finalul cărţii aduce două excelente capitole, care fructifică cu pricepere concepţiile actuale: cap.10: *Evaluarea şi tratarea datelor experimentale* şi cap.11: *Metode automate de analiză*. Concluzia autorului: automatizarea determinărilor analitice, bazată în special pe folosirea metodelor de analiză în flux, are multiple avantaje la aplicarea în practică, cunoscând în prezent o dezvoltare deosebită. Roboţii – precizează autorul – îşi dovedesc utilitatea maximă la efectuarea unor operaţii legate de prima etapă a unor procese analitice, permiţând astfel automatizarea lor completă. Prof.dr.Andrei Florin Dăneţ, prin *Metode instrumentale de analiză chimică*, realizează o lucrare de certă valoare, incitantă, ce se impune prin profesionalism şi sensibilitate.

C. Sârbu
C. Iureş

ANGELA PANTEA
AUREL POP
CONSTANTIN PETRIŞOR
ŞTEFAN DOGARU

Analiza sistematică a stupefiantelor ASIST

C.Z.: 615.78:681.3

The ingeniosity of the drugs producers and dope dealers, and also the surprising appearance of new substances (drugs, cutting agents, adulterants a.s.o.), or mixtures of these, imposed the necessity of rapid and efficient action taken by analytical chemists specialized in this field. The major goals of SDA (Systematic Drugs Analysis) application consist on putting together the knowledge accumulated in time as an exhaustive search tree with many entry points. It is an open system which can be developed on the basis of the new gains in the field. This application intends to become an useful tool for the people involved in the antidrug fight.

În ultimii ani s-a contatat o creştere importantă a numărului de substanţe stupefiante şi psihotrope incluse în lista celor puse sub control internaţional [1,2]. Această creştere reflectă atât preocuparea traficanţilor pentru diversificarea rapidă a stupefiantelor, cât şi preocuparea organelor specializate de a menţine sub control acest flagel. În acelaşi timp, cantităţile de stupefiante traficate şi consumate, cum sunt opiaceele, cocaina, cannabisul, amfetaminele etc., prezintă o creştere fără precedent în multe regiuni ale globului. Aceste tendinţe par să caracterizeze şi spaţiul est-european odată cu schimbările politice, economice şi sociale din ultima perioadă [3]. Această nouă situaţie impune o adaptare rapidă nu numai a structurii autorităţilor implicate în lupta antidrog, ci şi a tehnicilor de lucru şi a personalului din laboratoarele de analiză specializate. Având în vedere ingeniozitatea producătorilor şi traficanţilor, precum şi apariţia surpriză a unor noi stupefiante sau amestecuri cu efect similar pe piaţa ilicită, este necesară acţiunea rapidă şi eficientă a chimiştilor analişti specializaţi în domeniu [4].

Principalele obiective ale laboratoarelor de analiză sunt identificarea, cuantificarea şi compararea probelor venite la analiză. În mod special în acest domeniu, al luptei antidrog, sentinţele sunt puternic dependente de rezultatele obţinute în laborator. În acest context, expertul analist este pus în faţa unor probleme complexe de natură organizatorică, cum sunt: investigarea unei largi game de compuşi, existenţa unor largi variaţii între stupefiantele pure şi amestecurile existente pe piaţa ilicită şi în cele din urmă, dar nu în ultimul rând, dotarea şi posibilităţile laboratoarelor specializate. În plus, caracterul internaţional al traficului de stupefiante, face necesar schimbul rapid de informaţii analitice între laboratoare, atât la nivel naţional cât şi internaţional. Dezvoltarea unor metode de testare acceptate pe plan internaţional, facilitează realizarea acestui obiectiv. Există metode unanim acceptate, dar şi metode apreciate ca fiind utile în furnizarea de informaţii. Puţine metode sunt perfecte, în mod deosebit în analiza stupefiantelor, unde variaţiile în aspect fizic şi compoziţie chimică sunt deosebit de mari. Aici apare evident necesitatea luării rapide a deciziei optime cu ajutorul tehnicii de calcul, prin existenţa unor aplicaţii specializate în analiza sistematică a stupefiantelor.

Există două etape în examinarea probelor suspecte a conţine compuşi cu acţiune stupefiantă sau psihotropă, aflaţi pe lista celor puşi sub control internaţional. Prima, prezumptivă, când prin metode simple şi rapide, dar nu de precizie, se presupune prezenţa stupefiantului şi a doua, când se trece la analiza

Farm. ANGELA PANTEA, ing. AUREL POP, ing. CONSTANTIN PETRIŞOR, dr.ing. ŞTEFAN DOGARU, Academia Tehnică Militară, Bucureşti

sistematică în laboratoare specializate, în vederea unei determinări precise, calitative şi cantitative, a conţinutului probei. Pentru a stabili cu precizie identitatea stupefiantului se recomandă exploatarea a cel puţin doi parametri analitici. Când este posibil se utilizează trei (sau mai multe) tehnici complet diferite, cum sunt: reacţiile de culoare, cromatografia şi spectroscopia [5].

În derularea sistematică a mersului analizei se porneşte de la studierea cu atenţie a aspectului fizic al probelor venite la analiză prin examinare macro şi microscopică (mod de ambalare, omogenitate, culoare, miros, grad de mărunţire etc.). Desigur de mare interes sunt şi informaţiile legate de istoricul probei.

În continuare o atenţie specială trebuie acordată tehnicii "samplingului", care trebuie judicios aplicată în funcţie de modul de prezentare a probei: pulberi, caşete, comprimate, blocuri presate, turte, ovule, material vegetal etc., aflată într-unul sau mai multe pachete.

După prelevarea probei reprezentative, în conformitate cu tehnica menţionată mai sus ("samplingul"), se procedează la o serie de teste preliminare: comportare în flacără, solubilitate, *p*H-ul soluţiilor obţinute din probe, stabilirea prezenţei unor anioni sau cationi, determinarea punctului de topire.

Etapa imediat următoare constă în analiza chimică prin reacţii de culoare cu reactivi adecvaţi. Această analiză porneşte de la reactivi generali şi ajunge la reactivi specifici.

În utilizarea tehnicilor cromatografice (cromatografie în strat subţire - TLC, cromatografie de gaze - GC şi cromatografie de lichide - HPLC), se folosesc, de asemenea, scheme logice, care pornesc de la sisteme generale (sisteme de solvenţi, parametrii de lucru, derivatizare etc.) şi ajung la sisteme specifice unui anume stupefiant.

Ultimele metode de analiză utilizate sunt cele spectrale, care dau informaţii decisive asupra compoziţiei probei, cu condiţia ca aceasta să conţină un singur component major. În cazul unor amestecuri conţinând mai mulţi componenţi majori se poate utiliza cu succes cuplajul gaz cromatografic-spectrometru de masă (GS-MS) [6], care îmbină performanţele separării pe gaz-cromatograf cu certitudinea identificării prin spectrometrie de masă.

Baza de date conţine o multitudine de informaţii referitoare la modul de prezentare pe piaţa ilicită a diverselor categorii de stupefiante, modul de administrare, efectele asupra consumatorilor, metabolizarea stupefiantelor în organismul uman şi bibliografia aferentă fiecărei probleme avute în atenţie (compus, tehnică de lucru, constante fizice etc.).

Principalul domeniu de utilizare a calculatorului îl reprezintă cel al prelucrării informaţiilor. Pe măsură ce societatea se dezvoltă, cresc şi necesităţile de informare a acesteia, deci creşte volumul de informaţii ce trebuie prelucrate. Apare astfel problema memorării acestor informaţii, a prelucrării lor în vederea obţinerii diverselor rezultate solicitate. Acesta este domeniul în care este specializat FOXPRO, domeniul bazelor de date [7]. Baza de date asupra stupefiantelor cunoscute a fost organizată cu ajutorul pachetului FOXPRO 2.0. Datorită capacităţilor relativ mici ale memoriilor interne ale calculatoarelor, stocarea unor volume mari de informaţii se face pe dispozitive de memorare externe cum sunt unităţile de disc. Pe discuri informaţiile sunt depozitate în fişiere. O bază de date reprezintă tocmai un astfel de fişier, cu o anumită organizare ce permite accesul rapid şi complet la informaţiile stocate în aceasta.

Datorită diversităţii problemelor rezolvate cu ajutorul calculatorului nu s-a putut realiza un program (aparţinând evident laturii soft a calculatorului) care să rezolve "orice problemă", realizându-se în schimb mai multe programe (sau pachete de programe), specializate fiecare în rezolvarea unui anume tip de problemă. În funcţie de problema pe care o are de rezolvat, utilizatorul unui calculator alege acel program care se potriveşte cel mai bine în realizarea scopului propus.

O clasificare a problemelor rezolvate poate fi următoarea:

- probleme care implică prelucrări puţine asupra unui volum mare de date;
- probleme a căror rezolvare presupune un volum mediu de prelucrări asupra unui volum mediu de date;
- probleme în care este un volum mic de date, asupra lor efectuându-se un volum mare de prelucrări.

Sistemele de gestiune a bazelor de date (SGBD) reprezintă sisteme informatice (soft) specializate în stocarea şi prelucrarea unui volum mare de date. Termenul de "bază de date" se va referi la datele de prelucrat, la modul de organizare a acestora pe suportul de memorat, iar termenul de "gestiune" se va referi la acţiunea de memorare şi prelucrare a acestor date.

Un SGBD trebuie să asigure următoarele funcţiuni elementare referitoare la bazele de date:

- definirea bazei de date;
- introducerea datelor (adăugarea de noi date în bază);
- modificarea unor date existente în baza de date;

- ştergerea unor date;
- interogarea bazei de date, adică extragerea informaţiilor stocate în aceasta.

Pe măsura dezvoltării acestor sisteme lista poate fi completată cu alte facilităţi importante, cum ar fi:
- generarea de rapoarte;
- modalităţi noi de interogare a bazei de date;
- noi tipuri de organizare a bazelor de date şi noi tipuri de acces (acces indexat spre exemplu).

FOXPRO 2.0 este un sistem relaţional de gestiune a bazelor de date, dezvoltat de firma FoxSoftware. Faţă de versiunile anterioare prezintă o serie de îmbunătăţiri de substanţă, iar în comparaţie cu concurenţii săi direcţi dBase IV şi Paradox 3.5 se menţine în frunte ca performanţe.

Principalul atu este dat de viteza de lucru mult superioară. Sunt prevăzute o serie de instrucţiuni de interogare suplimentare, comanda Select (de interogare) fiind prevăzută cu autooptimizare.

Tot pe linia interogării bazelor de date, FOXPRO este prevăzut cu o metodă de consultare a bazelor de date prin intermediul unui exemplu.

Metodele de indexare (ordonare logică a bazei de date) s-au diversificat, programatorul având acum la dispoziţie trei tipuri de indexuri: simplu, compus şi compact.

Tabelul 1

Nr. crt.	Descriptori	PCTF	Laborator zonal	Laborator expertiză
1	Mod de prezentare (MPZ)	x	x	x
2	Stare de agregare (SAG)	x	x	x
3	Miros (MRS)	x	x	x
4	Culoare (COL)	x	x	x
5	Punct de schimbare a stării (PSS 1,2)		x	x
6	Combustie (CBS)		x	x
7	Masa mnoleculară (MOL)			x
8	Aspect (ASP)	x	x	x
9	Solubilitate (SOL)		x	x
10	Reacţii de culoare (RCL)	x	x	x
	Cromatografie			
11	Strat subţire (TLC)		x	x
12	Gaz cromatografie (GC)			x
13	Lichid cromatografie (HPLC)			x
	Spectrometrie			
14	UV-VIS (UUV)			x
15	IR (SIR)			x
16	de masă (SMS)			x

În mediul FOXPRO 2.0 sunt încorporate o serie de utilitare, foarte folositoare programatorilor, cum ar fi: Filer pentru gestiunea fişierelor pe disc, Calculator (un calculator de buzunar), ASCII Chart (o tabelă cu coduri ASCII) etc. Generatorul de rapoarte prezintă de asemenea o serie de îmbunătăţiri, la fel şi generatorul de ecrane şi cel de meniuri.

Toate aceste caracteristici fac din FOXPRO 2.0 un puternic instrument, la îndemâna tuturor utilizatorilor care lucrează sau intenţionează să lucreze în domeniul bazelor de date.

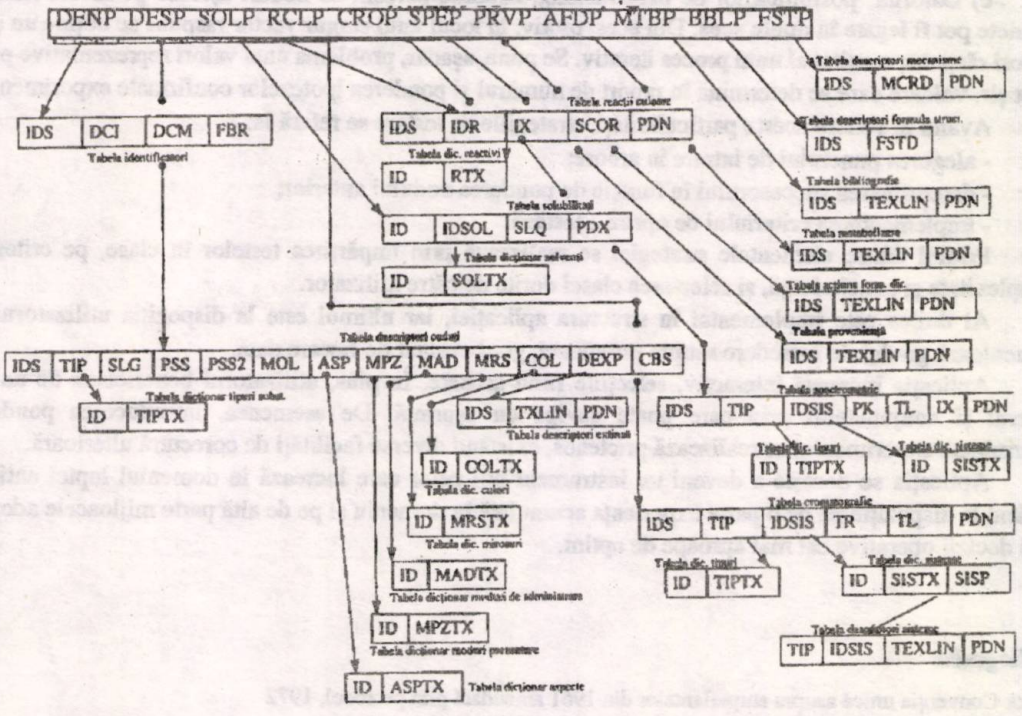
Baza de date realizată de autori conţine informaţii multiple despre principalele substanţe cu acţiune stupefiantă sau psihotropă: Amfetamine, Cannabis (iarbă-Marihuana, răşină-Haşiş şi ulei), Cocaină, Fenciclidină, Heroină, LSD, Mescalină, Morfină, Opium şi Psilocină, precum şi despre o serie de alţi compuşi, prezenţi în amestecurile traficate ilicit ca adulteranţi sau diluanţi: anestezice locale (Anestezină, Xilină, Procaină, Tetracaină), Metaqualonă, Cafeină, Fenobarbital, Acid ascorbic, Noscapină, Codeină, Papaverină, *n*-Fenilmetilamină, Niacinamidă, Paracetamol, Fenacetină, Stricnină, zaharuri (Manitol, Sucroză, Lactoză) etc.

Câmpurile completate la fiecare dintre compuşii de mai sus sunt menţionate sub numele de "descriptori": Denumiri, Greutate moleculară, Formulă brută, Punct de topire, Punct de fierbere, Mod de prezentare pe piaţă, Mod de administrare, Obţinere, Culoare, Miros, Reacţii de culoare, TLC, GC, HPLC, Spectre UV, Spectre IR, Spectre de masă, Mod de acţiune, Metabolizare în organism, Bibliografie (tabelul 1).

Aplicaţia ASIST, Analiza Sistematică a Stupefiantelor, îşi propune implementarea unor arbori şi a unor strategii de regăsire a proprietăţilor unor stupefiante cunoscute, presupuse a fi conţinute într-o probă (tabelul 2).

Tabelul 2

TABELA DE CORELAŢII



Obiectivele majore ale aplicaţiei constau în:

- organizarea experienţei acumulate în domeniu, sub forma unui arbore complet de căutare, cu mai multe puncte de intrare;
- realizarea unui sistem flexibil, deschis, care să evolueze într-o bază de cunoştinţe în materie, capabilă să înglobeze rezultatele obţinute ulterior în domeniu;
- asigurarea unei interfeţe prietenoase cu utilizatorul, pentru a se obţine un plus de operativitate în problemele de control antidrog;
- crearea premiselor unui studiu statistic asupra volumului de date existent, în scopul optimizării strategiilor de căutare şi îmbunătăţirii tehnicilor de sampling.

Criteriile de decizie a existenţei unui stupefiant într-o probă sunt de natură statistică şi, de aceea, îmbracă un caracter de prognoză.

Evoluţia în arbore foloseşte un algoritm de backtracking, care are la bază formularea şi confirmarea sau infirmarea experimentală a unor ipoteze.

Formularea ipotezelor porneşte de la o bază de date asupra unor clase de stupefiante martor, stupefiante pentru care au fost colectate date din literatura de specialitate.

Procesul de căutare poate fi oprit în orice moment, cu consecinţe însă asupra gradului de încredere şi asupra prognozei obţinute deja până atunci.

Acest mod de abordare are la bază o realitate practică, şi anume aceea că, punctele în care se efectuează controlul antidrog sau analize de acest gen, nu dispun nici de aceeaşi dotare şi nici de personal cu aceeaşi calificare (tabelul 1). Prin urmare, este nevoie să se poată realiza chiar şi prognoze parţiale, însoţite de probabilităţile corespunzătoare, dar care, din punct de vedere practic, prezintă o mare importanţă.

Creşterea gradului de încredere asupra prognozelor obţinute presupune realizarea unor rafinamente succesive bazate pe teste din ce în ce mai sofisticate care pot fi realizate doar cu aparatură şi materiale adecvate şi de către personal cu experienţă în domeniu.

Arborele de căutare prezintă câteva particularităţi notabile, particularităţi care influenţează în mod corespunzător şi strategia de regăsire. Dintre aceste particularităţi se menţionează următoarele:

a) Fiecare nod reprezintă un test, rezultatul acestuia fiind considerat ponderea nodului. Din acest punct de vedere testele folosite pot duce la ponderi scalare, vectoriale sau chiar masive de date. De asemenea, ponderile pot avea valori determinate sau pot fi variabile aleatoare, repartizate după anumite legi.

b) Există mai multe puncte de intrare în arbore şi, implicit, spaţiul de răspuns este divizat în subspaţii, ceea ce face ca prognoza să apeleze la tehnici de claustering.

c) Datorită posibilităţilor de backtracking, anumite perechi de noduri aşezate pe nivele ierarhice distincte pot fi legate în dublu sens. Din acest motiv, în locul unui singur vector răspuns se obţine un şir de vectori răspuns, rezultat al unui proces iterativ. Se pune, aşadar, problema unei valori reprezentative pentru acest şir, valoare care se determină în raport de numărul şi ponderea ipotezelor confirmate experimental.

Având în vedere aceste particularităţi, strategiile de testare se referă la:

- alegerea punctului de intrare în arbore;
- determinarea succesorului în funcţie de ponderea nodului anterior;
- implementarea criteriului de oprire a testării.

Primul dintre elementele strategiei se realizează prin împărţirea testelor în clase, pe criterii de complexitate şi concludenţă, şi selectarea clasei dorite de către utilizator.

Al doilea este implementat în structura aplicaţiei, iar ultimul este la dispoziţia utilizatorului şi influenţează gradul de încredere asupra prognozei, grad evaluat de fiecare dată.

Aplicaţia lucrează interactiv, selecţiile fiind asistate. În plus, utilizatorul beneficiază de un help general şi conjunctural prin care poate naviga cu uşurinţă. De asemenea, introducerea ponderilor determinate experimental se realizează prietenos, existând diverse facilităţi de corectură ulterioară.

Aplicaţia se doreşte a deveni un instrument util celor care lucrează în domeniul luptei antidrog, punând la dispoziţie pe de o parte experienţa acumulată în domeniu şi pe de altă parte mijloacele adoptării unei decizii operative cât mai aproape de optim.

Bibliografie

1. xxx Convenţia unică asupra stupefiantelor din 1961 amendată prin protocol, 1972
2. xxx Convenţia unică asupra substanţelor psihotrope, 1971 (tabelele 1,4)
3. xxx Science et Vie, iunie, 1991, p. 885
4. MAEHRLY, A., Chimie criminalistică, Berlin, 1981
5. CLARKE, E.G.C., Izolarea şi identificarea medicamentelor, New York, 1986
6. MAT HO, H., Metode analitice în chimia judiciară, New York, 1990
7. DIMA, G. şi DIMA, M., FoxPro, Ed. Teora, Bucureşti, 1993
8. CRISTEA, V., ATANASIU, I., KALISZ, E. şi IORGA, V., Tehnici de programare, Ed. Teora, Bucureşti, 1993
9. KNUTH, D.E., Tratat de programare a calculatoarelor, Algoritmi seminumerici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983
10. KNUTH, D.E., Tratat de programare a calculatoarelor, Sortare şi căutare, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983

Intrat în redacţie: 1.II.1996

ANICUȚA GUZUN
OREST OLTU
BOGDAN PETRESCU
ADRIAN POP

Potențiostat controlat de calculator pentru studiul interfețelor lichid-lichid

C.Z.: 541.13:681.3

This paper presents a PC assisted device, having 4 electrodes, used both in the control of the signals applied to the electrochemical cell and for receiving and processing its response. The device has been practically constructed and tested under laboratory conditions, the results thus got being destined to improve the initial flow sheet.

Voltametria ciclică ca metodă de investigare electrochimică s-a impus deja ca o tehnică de laborator curentă. Mai puțin utilizată la noi în țară este tehnica de lucru cu patru electrozi, folosită mai ales pentru investigarea fenomenelor de transfer la interfața dintre două lichide nemiscibile sau prin membrane. În plus, introducerea pe scară largă a microprocesoarelor și a microcomputerelor face posibil ca orice instrument analitic de o anumită complexitate să includă calculatorul pentru controlul automat al măsurătorilor și/sau prelucrarea datelor.

În lucrare este prezentat un potențiostat cu patru electrozi asistat de un calculator personal (PC/AT), folosit atât pentru controlul semnalelor aplicate celulei electrochimice, cât și pentru achiziția și prelucrarea răspunsului acestuia.

Potențiostatul a fost realizat practic și testat în laborator, rezultatele obținute urmând a fi folosite pentru îmbunătățirea schemei inițiale.

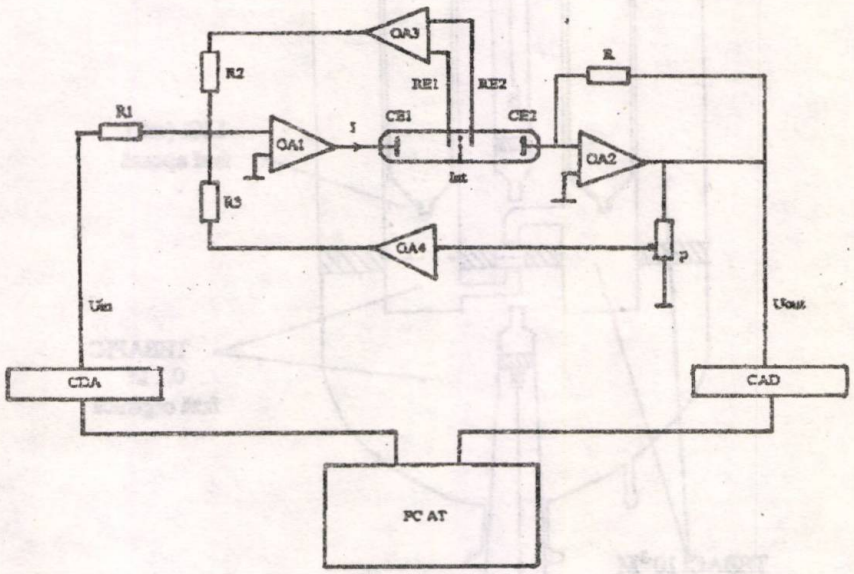


Fig. 1. Schema bloc a potențiostatului cu patru electrozi controlat de calculator

ANICUȚA GUZUN, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială
OREST OLTU, BOGDAN PETRESCU și ADRIAN POP, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Electronică

Principiul de măsurare

Schema bloc simplificată a sistemului este prezentată în figura 1. Interfața celor două lichide nemiscibile care se studiază s-a notat cu *Int.* În imediata ei vecinătate sunt poziționați electrozii de referință *RE1* și *RE2*, între electrozii de lucru *CE1* și *CE2* fiind injectat curentul de măsurare *I*. Semnalul de excitație U_{in} este furnizat de convertorul digital analog *CDA* interfațat cu calculatorul, care se aplică pe electrodul de lucru *CE1* prin intermediul amplificatorului operațional *OA1*, însumat cu două semnale de compensare. Primul este semnalul dat de căderea de tensiune la interfață, fiind adus la intrarea *OA1* prin amplificatorul cu impedanță de intrare ridicată *OA3*.

Al doilea semnal de reacție are rolul de a compensa rezistențele ohmice ale celor două soluții și se obține din tensiunea de ieșire a celulei, divizată cu potențiometrul *P*, prin amplificatorul separator *OA4*.

Tensiunea de ieșire a amplificatorului de control *OA1* determină prin celula electrochimică curentul *I*. Pentru a-l măsura se folosește convertorul curent/tensiune realizat cu *OA2*, tensiunea de ieșire a acestuia U_{out}, fiind aplicată la intrarea convertorului analog digital *CAD* interfațat cu calculatorul.

Voltamograma se memorează într-un fișier, ce conține perechile de puncte (U_{in}, *I*) și poate fi reprezentată cu ușurință pe ecranul calculatorului, fiind posibile diferite prelucrări ulterioare.

Celula electrochimică

Celula utilizată în experiențele de voltametrie ciclică în sistem de lucru cu patru electrozi este prezentată în figura 2. Celula este construită din sticlă, asamblarea celor două corpuri fiind făcută printr-o flanșă de teflon. În centrul acestei flanșe este practicat un orificiu care asigură o arie a interfeței de circa 20 mm^2. Ca electrozi de lucru s-au folosit doi electrozi de platină separați de soluțiile studiate, prin frite de sticlă. Ca electrozi de referință s-au folosit doi electrozi de calomel. Legătura între interfață și electrozii de referință s-a făcut prin intermediul capilarelor Luggin, suficient de apropiate de interfață, dar totuși la o distanță de câțiva milimetri de aceasta pentru a nu distorsiona distribuția potențialului la interfață.

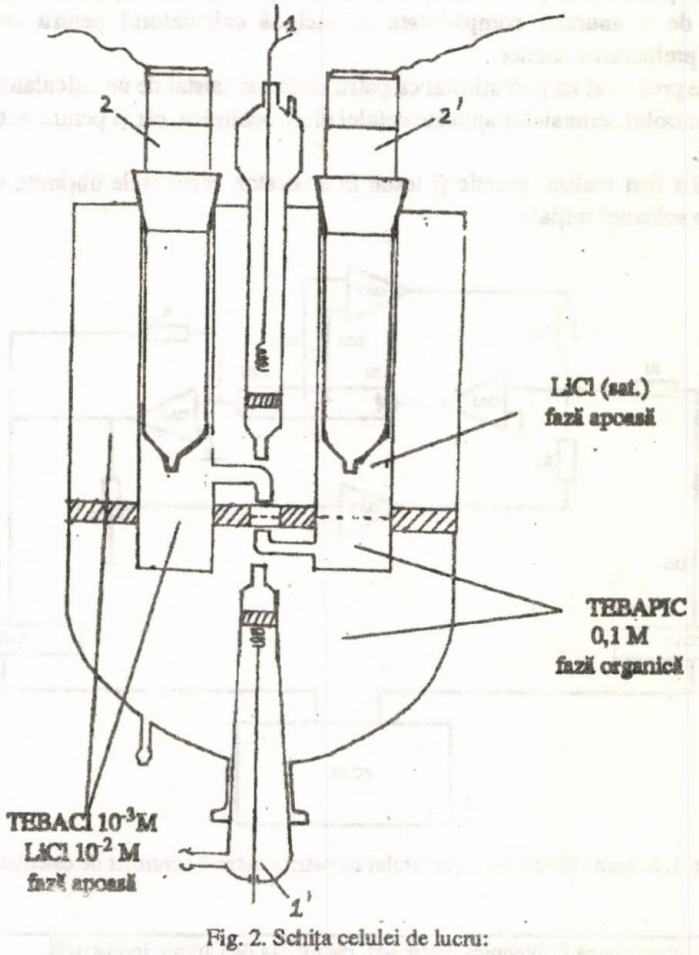


Fig. 2. Schița celulei de lucru:
1,1' - electrozi de lucru; 2,2' - electrozi de referință

Pornind de la datele de literatură [1] s-a încercat realizarea unui lanț electrochimic de următorul tip:

electrod reversibil	punte de sare	soluție apoasă $M^+ X^-$	solvent organic $M^+ Y^-$	punte de sare	electrod reversibil

Pentru a construi practic o asemenea celulă se folosesc, în fază organică, mai ales soluții de tetrafenilborat de tetrabutilamoniu (TBATPB). În această lucrare s-a folosit însă o soluție de picrat de trietilbenzilamoniu deoarece sistemul acesta a fost mai puțin studiat în literatură. Există însă și unele referințe [2] în care se studiază transferul picratului de tetraetilamoniu mai ales prin interfața nitrobenzen-apă.

Ca fază apoasă s-a folosit o soluție de clorură de trietilbenzilamoniu. Sistemul folosit a constituit următoarea celulă electrochimică:

$$Hg / Hg_2Cl_2 / KCl / LiCl / TEBACl // TEBAPic / LiCl / Hg_2Cl_2 / Hg\ 10^{-2}M \text{ apă } 10^{-3}M\ 0{,}1M \text{ (nitrobenzen) (sat.)}$$

Înaintea fiecărei experiențe celula a fost spălată cu grijă cu acetonă și cu apă bidistilată. S-a urmărit transferul ionului de trietilbenzilamoniu prin interfața nitrobenzen-apă. Potențialul aplicat s-a situat între -1V și +1V cu o viteză de baleiere de 100 mV/s. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 3.

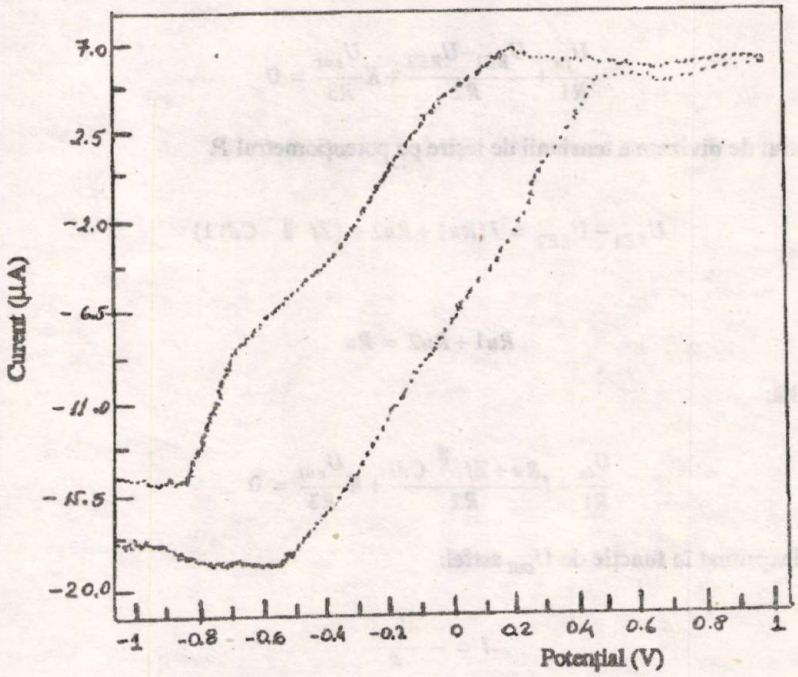


Fig. 3. Date experimentale pentru o soluție de TEBACl în apă (0,001 mol dm^{-3}) și a unei soluții de TEBAPIC în nitrobenzen (0,1 mol dm^{-3})

Din cauza imposibilității compensării totale a rezistenței ohmice din circuitul de măsură nu se poate spune că s-a obținut o voltamogramă identică cu cele întâlnite în literatură, de aceea nu s-a propus interpretarea rezultatelor obținute decât ca o primă încercare de a realiza un montaj experimental de potențiostat controlat de calculator. De aceea, autorii își propun în continuare îmbunătățirea sistemului experimental pentru o compensare exactă a căderii de tensiune ohmice pe baza concluziilor la care s-a ajuns. Având în vedere importanța acestei probleme în reușita unui astfel de experiment, ea va fi analizată în cele ce urmează.

Compensarea rezistențelor ohmice ale soluțiilor

Pentru o înțelegere exactă a funcționării sistemului experimental folosit este necesară utilizarea unui model electric simplificat al porțiunii dintre electrozii de referință ai celulei electrochimice (fig. 4), în care:

- *Ru1*, *Ru2* reprezintă rezistențele ohmice ale soluțiilor între fiecare electrod de referință și interfață fiind semnificative deoarece electrozii nu pot fi apropiați, fizic, oricât de mult de interfață;

- *Zf* - impedanţa faradaică care modelează procesul de transfer de sarcină în reacţiile de oxidoreducere;
- *Cdl* este determinată de apariţia stratului dublu electric la interfaţă.

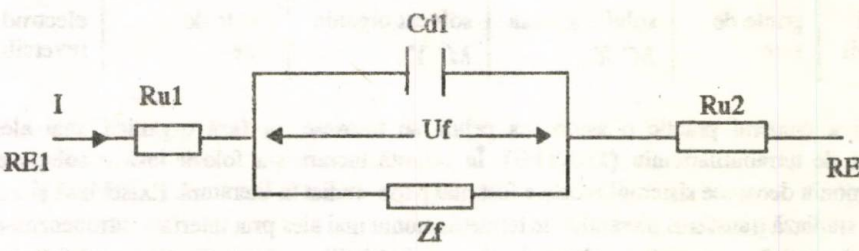


Fig. 4. Circuitul echivalent pentru spaţiul dintre electrozii de referinţă

Sistemul de măsurare trebuie să determine dependenţa curentului *I* prin interfaţă de tensiunea *Uf* pe interfaţă, tensiune care nu este direct accesibilă. Tensiunea între electrozii de referinţă include, pe lângă *Uf*, şi căderile de tensiune pe *Ru1* şi *Ru2*. De aceea este esenţială pentru acurateţea măsurătorilor, compensarea acestora, care se face cu ajutorul reacţiei pozitive prin *OA4*, reacţie a carei mărime se reglează prin potenţiometrul *P*.

Se determină factorul de divizare *K* al acestuia, la compensare completă a rezistenţelor în discuţie:
La intrarea în *OA1*:

$$\frac{U_{in}}{R1}+\frac{U_{RE1}-U_{RE2}}{R2}+K\frac{U_{out}}{R3}=0 \tag{1}$$

unde *K* este factorul de divizare a tensiunii de ieşire pe potenţiometrul *P*.

Dar:

$$U_{RE1}-U_{RE2}=I(Ru1+Ru2+(Zf \parallel Cd)1) \tag{2}$$

se notează:

$$Ru1+Ru2=Ru \tag{3}$$

din 1, 2 şi 3 rezultă:

$$\frac{U_{in}}{R1}+I\frac{Ru+Zf \parallel Cdl}{R2}+K\frac{U_{out}}{R3}=0 \tag{4}$$

dar *I* mai poate fiexprimat în funcţie de U_{out} astfel:

$$I=-\frac{U_{out}}{R} \tag{5}$$

din 4 şi 5 rezultă:

$$\frac{U_{in}}{R1}+U_{out}\left(\frac{K}{R3}-\frac{Ru}{R2R}-\frac{Zf \parallel Cdl}{R2R}\right)=0 \tag{6}$$

Pentru compensarea rezistenţei soluţiei *Ru* se va regla potenţiometrul *P* astfel încât:

$$K=\frac{R3Ru}{R2R} \tag{7}$$

Z. Samec şi colaboratorii [3] au propus trei metode pentru evaluarea *Ru*. Prima constă în calcularea ei din datele de conducţie ale fiecărei soluţii, a doua metodă, care este implementată aici, are avantajul apariţiei oscilaţiilor în momentul compensării perfecte, iar a treia constă în măsurarea impedanţei la înaltă frecvenţă. Practic, căderea de potenţial pe rezistenţa *Ru* va fi incomplet compensată din cauza oscilaţiilor ce apar la compensare *perfectă*. Această metodă este convenabilă, ea fiind foarte rapidă. După obţinerea

oscilaţiilor potenţiometrul se va roti înapoi până la dispariţia acestora.

Din 6 şi 7 rezultă:

$$Zf \parallel Cdl = R\frac{R2}{R1}\frac{U_{in}}{U_{out}} \tag{8}$$

Cunoscând tensiunea generată U_{in} precum şi pe cea achiziţionată U_{out}, ţinând cont şi de valorile componentelor pasive *R, R2, R1* se poate deduce cu uşurinţă pe baza ecuaţiei 8 valoarea *Zf//Cdl*. Capacitatea *Cdl* este, de asemenea, un factor perturbator, ea introducând erori în măsurarea impedanţei Faradaice mai ales la aplicarea unor salturi de tensiune. Pentru diminuarea atât a ei, cât şi a efectului ei, se pot lua o serie de măsuri prin reducerea dimensiunilor proprii, precum şi prin reducerea timpului de încărcare:

- introducerea între cele două soluţii a unei membrane prevăzută cu un orificiu circular, reducându-se astfel suprafaţa stratului dublu;
- reducerea, pe cât posibil, a dimensiunilor celulei de lucru, micşorând astfel rezistenţa de volum a soluţiilor;
- folosirea unor amplificatoare operaţionale cu "slew rate" ridicat care să nu afecteze prin întârzieri proprii timpul de încărcare al lui *Cdl*.

Interfaţa de achiziţii de date a fost realizată pe o singură placă ea având posibilitatea achiziţionării şi generării de semnale analoage cu rezoluţia de 10 biţi, precum şi generarea respectiv achiziţia de semnale digitale. Metoda folosită pentru interogarea plăcii este de tip *Polling* ea fiind totodată riguroasă şi simplu de implementat.

Softul a fost conceput cu o deosebită interfaţă grafică, "pop up menus", oferind posibilitatea utilizatorului de a selecta diverse tipuri de semnale cu amplitudini şi durate programabile, autoscalarea datelor achiziţionate pentru afişare, prelucrarea lor, stocarea experimentelor în fişiere ce pot fi ulterior revăzute precum şi tipărirea acestora.

Concluzii

Sistemul realizat a permis evidenţierea şi rezolvarea problemelor experimentale care trebuiesc depăşite datorită complexităţii fenomenelor studiate şi lipsei în literatură a unor parametrii fizici esenţiali. Experienţa actuală va permite, în continuare, creşterea performanţelor potenţiostatului şi perfecţionarea celulei de măsură, ceea ce va justifica şi creşterea rezoluţiei interfeţei de achiziţii a datelor.

În ciuda dificultăţilor experimentale pe care le implică voltametria ciclică în sistem de lucru cu patru electrozi, se consideră că este o tehnică utilă mai ales pentru studiul transferului la interfaţa lichid-lichid, putând furniza atât informaţii despre fenomenele care se petrec la interfaţă, cât şi valori ale unor mărimi de interes pentru cercetători, cum ar fi de exemplu coeficienţii de difuzie. În plus, această tehnică se poate extinde şi pentru transferul prin membrane, domeniu de larg interes la ora actuală.

Bibliografie

1. SAMEC, Z., MARECEK, V. şi HOMOLKA, D., J.Electroanal. Chem., 126, 1981, p. 121
2. KOCZOROWSKY, Z., J.Electroanal. Chem., 127, 1981, p. 11
3. SAMEC, Z., MARACEK, V. şi HOMOLKA, D., Farady Discuss. Chem. Soc., 1984, p. 97

Intrat în redacţie: 10.VIII.1994

GHERGHINA TUDORACHE
MARIA ILEANA IONIȚĂ

Epurarea recuperativă a apelor reziduale rezultate din procesele de decapare a pieselor metalice prin schimb ionic

C.Z.: 628.54

Aiming at the retention of Cu^{2+} from washing waters resulted in pickling with H_2SO_4 solution of the copper blanks, there have been used strong acid cationites, HR from, and weak acid cationites, NaR from, reaching the optimum working conditions both of saturation phase and the regenerating one. Aiming at removing the inorganic impurities, there were used weak basic anionites, ROH form.

Working under dynamic conditions, Cu^{2+} was entirely recovered, getting the point of pierce, and along with it the effluents resulted from the anionites have a high purity degree, being recirculated in the technological process.

Cuprul este unul din metalele grele pentru care normativele în vigoare prevăd o purificare avansată, conținutul maxim admisibil în apele de suprafață, după descărcarea apelor reziduale, trebuie să fie cuprins între 0,1-0,3 mg/l, în funcție de utilizările pe care urmează să le aibă cursul de apă receptor [1].

Datorită volumului mare de ape reziduale provenite din diferite procese industriale, la ora actuală există o multitudine de procedee propuse în literatura de specialitate [2-9], cum ar fi: precipitarea, extracția L-L, adsorbția, concentrarea, flotația, osmoza inversă, schimbul ionic.

Lucrarea urmărește posibilitatea epurării recuperative a apelor de spălare provenite de la decaparea pieselor de Cu cu H_2SO_4 prin schimb ionic.

Partea experimentală

Experimental, s-a folosit o apă reziduală rezultată de la spălarea pieselor de cupru după scoaterea lor din baia de decapare cu H_2SO_4.

Principalele caracteristici fizice și chimice ale apei reziduale sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICE ȘI CHIMICE ALE APEI REZIDUALE

Cu^{2+}, g/l	0,439
SO_4^{2-}, g/l	0,864
Cl^-, g/l	0,070
*p*H	2
Aspect	limpede
Culoare	slab albăstruie
Conductibilitate, mS	9,1

S-a lucrat în condiții dinamice, folosind rășini cationice puternic acide în forma HR (VIONIT CS 3, VIONIT CS 31), rășini cationice slab acide în forma NaR (VIONIT CC 1, VIONIT CC 11) și rășini anionice în forma ROH (VIONIT AS 1, VIONIT AS 11). Din fiecare rășină s-au cântărit cantități egale, care au fost ținute în apă distilată 24 h pentru gonflare.

Conf.dr.ing. GHERGHINA TUDORACHE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială
Ing. MARIA ILEANA IONIȚĂ, S.C. Zecasin S.A., București

Răşinile cationice VIONIT CS 3 şi VIONIT CS 31 au fost aduse în forma HR prin tratare cu soluţie de HCl 5% şi apoi au fost spălate cu apă distilată până la neutru.

Răşinile cationice VIONIT CC 1 şi VIONIT CC 11 au fost aduse în forma NaR prin tratarea cu soluţie de NaOH 0,1N şi după aceea au fost spălate cu apă distilată până la neutru.

Răşinile anionice au fost aduse în forma ROH prin tratare cu soluţie NaOH 4% şi apoi spălate cu apă distilată până la neutru.

Prin stratul de masă ionitică, astfel pregătit, s-a trecut apa reziduală de spălare cu conţinut de Cu^{2+} de 0,439 g/l.

Prima etapă de purificare a constat în trecerea apei reziduale peste cationiţii în forma HR şi NaR.

Efluenţii au fost colectaţi în fracţiuni de 50 ml, determinându-se cantitativ în fiecare fracţiune conţinutul în Cu^{2+} până în momentul când concentraţia efluentului a devenit egală cu cea a afluentului. Pe baza datelor obţinute s-au stabilit curbele de străpungere pentru cationiţii utilizaţi.

Un alt aspect al studiului efectuat a fost eluarea Cu^{2+} reţinut pe răşinile cationice, după faza de saturare, folosindu-se ca agent de eluare soluţie de H_2SO_4 2M.

Efluenţii au fost colectaţi în fracţiuni de 15 ml. S-a determinat cantitativ conţinutul de Cu^{2+} şi pe baza datelor obţinute s-au trasat curbele de eluare şi variaţia gradului de eluare a Cu^{2+} în funcţie de volumul efluentului.

În continuare s-a urmărit valorificarea prin precipitare a Cu^{2+} eluat din fracţiunile concentrate colectate, sub formă de $(HO)_2\ Cu_2CO_3$ cu soluţie de Na_2CO_3 5N.

S-au calculat gradele de precipitare pe baza determinărilor cantitative ale conţinutului de Cu^{2+} în soluţia iniţială şi a conţinutului de Cu^{2+} rămas în filtrat, trasându-se variaţia gradului de precipitare în funcţie de *p*H-ul fazei lichide, precum şi concentraţia Cu^{2+} în precipitat ca funcţie de *p*H-ul folosit la precipitare.

Precipitatul obţinut de $(HO)_2\ Cu_2CO_3$ a fost supus operaţiei de descompunere termică în vederea obţinerii CuO, cu valorificarea ulterioară.

S-a urmărit descompunerea termică a $(HO)_2\ Cu_2CO_3$ în funcţie de timp şi s-a determinat concentraţia Cu^{2+} în CuO.

Apa reziduală decationizată provenită de la coloanele cu răşini cationice puternic acide în forma HR, în vederea îndepărtării acizilor minerali puternic disociaţi (HCl, H_2SO_4) a fost trecută prin coloane cu răşini slab bazice, forma ROH (VIONIT AS 1, VIONIT AS 11).

Efluenţii au fost colectaţi în fracţiuni de 100 ml şi în fiecare fracţiune s-a determinat cantitativ conţinutul în SO_4^{2-} şi Cl^-.

Rezultatele au fost reprezentate sub forma curbelor de străpungere pentru anioniţii slab bazici.

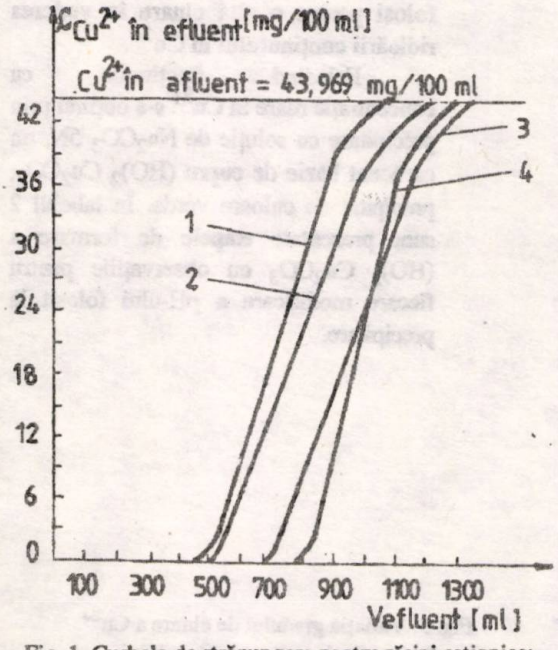


Fig. 1. Curbele de străpungere pentru răşini cationice:
1 - Vionit CS 3 forma HR; *2* - Vionit CS 31 forma HR;
3 - Vionit CC 1 forma NaR; *4* - Vionit CC 11 forma NaR

Rezultate şi discuţii

În figura 1 sunt prezentate curbele de străpungere a răşinilor cationice din care se constată că volumul efluenţilor colectaţi până la salt a fost de 450 ml/12,15 ml răşină VIONIT CS 3 (37 volume apă/volum de răşină gonflată), 500 ml/13,65 ml răşină VIONIT CS 31 (36,6 volume apă/volum de răşină gonflată), 700 ml/22,3 ml răşină VIONIT CC 1 (31,3 volume de apă/volum de răşină gonflată) şi 800 ml/24,2 ml răşină VIONIT CC 11 (33 volume de apă/volum de răşină gonflată), deci cel mai bine se comportă VIONIT CC 11 cu valorile specificate.

În figura 2 sunt prezentate curbele de eluare a Cu^{2+} reţinut pe cele patru răşini cationice, folosind ca agent de eluare soluţie de H_2SO_4 2M.

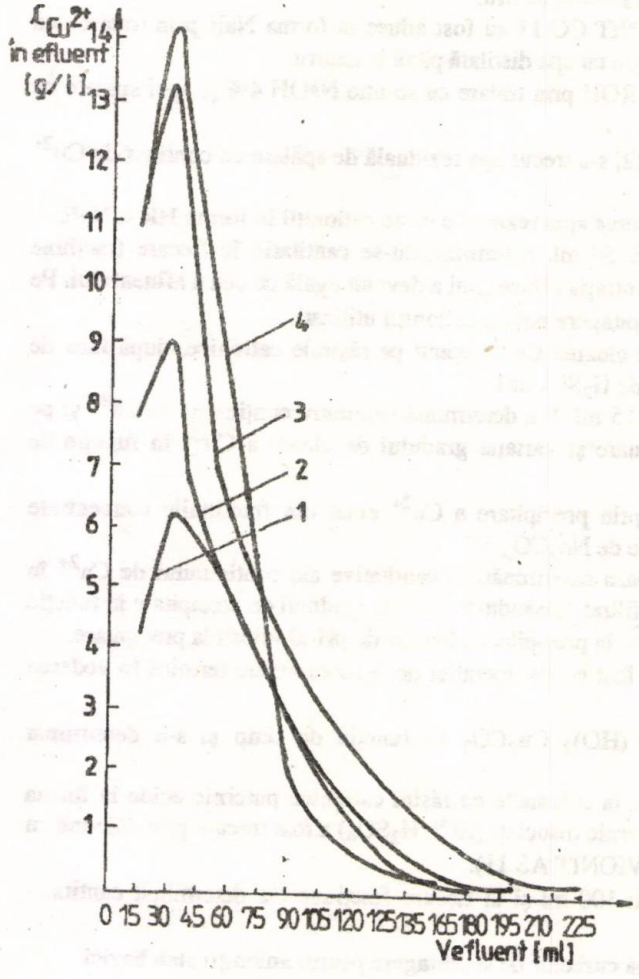


Fig. 2. Curbele de eluare a Cu^{2+} reținut pe cationiți, folosind ca agent de eluare H_2SO_4 2M:
1 - Vionit CS 3; *2* - Vionit CS 31;
3 - Vionit CC 1; *4* - Vionit CC 11

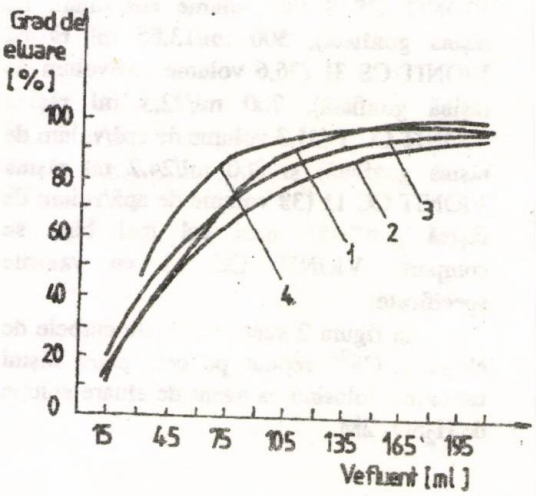


Fig. 3. Variația gradului de eluare a Cu^{2+} în funcție de volumul efluentului

Se observă că îndepărtarea Cu^{2+} decurge mai bine în cazul rășinilor cationice slab acide, decât în cazul rășinilor cationice puternic acide (curbele 3,4 față de 1,2), deoarece se obțin fracțiuni mult mai concentrate în Cu^{2+}. Se constată, de asemenea, că rășinile cu structură macroporoasă se comportă mai bine decât cele cu structură gel (curbele 4, 2 raportate la 3, respectiv 1). În toate cazurile volumul soluției agentului de eluare este redus.

În figura 3 este reprezentată variația gradului de eluare a Cu^{2+} în funcție de volumul efluentului. Pentru rășinile puternic acide gradul de eluare atins este de peste 97% pentru VIONIT CS 3, iar pentru VIONIT CS 31 de 94%. În cazul rășinilor cationice slab acide, gradul de eluare rezultat ajunge la circa 98% pentru VIONIT CC 1 și până la 96% pentru VIONIT CC 11.

După primele 5, 6 fracțiuni, gradul de eluare atinge peste 80%, în cazul rășinilor VIONIT CC 11 și VIONIT CS 3, obținându-se fracțiuni cu concentrație mare în Cu^{2+}, din care se poate valorifica Cu^{2+} prin precipitare. Ultimele fracțiuni, mai diluate, se pot folosi pentru o altă eluare în vederea ridicării conținutului în Cu^{2+}.

Folosind fracțiunile cu concentrație mare în Cu^{2+} s-a obținut prin precipitare cu soluție de Na_2CO_3 5N, un carbonat bazic de cupru $(HO)_2\ Cu_2CO_3$, precipitat de culoare verde. În tabelul 2 sunt prezentate etapele de formare a $(HO)_2\ Cu_2CO_3$ cu observațiile pentru fiecare modificare a *p*H-ului folosit la precipitare.

Tabelul 2

ETAPE DE FORMARE A $(HO)_2 Cu_2CO_3$ SPECIFICE *p*H-ului MODIFICAT, FOLOSIT LA PRECIPITARE

Valori *p*H	Observaţii
3	S-a format o soluţie tulbure palidă
5	S-a format un precipitat destul de voluminos de culoare albastră
7	S-a format un precipitat albastru-verzui de $Cu(OH)_2$ gelatinos
9	S-a observat un precipitat voluminos de culoare verde, gelatinos în cantitate mare
9,5	S-a desăvârşit formarea precipitatului verde de $(HO)_2 Cu_2CO_3$
>9,5	Se formează un complex solubil, care îngreunează procesul de precipitare

Figura 4 prezintă variaţia gradului de precipitare în funcţie de *p*H-ul fazei lichide punând în evidenţă datele din tabelul 2, cu obţinere de palier pentru *p*H ~ 9,5, odată cu obţinerea precipitatului verde de $(HO)_2 Cu_2CO_3$.

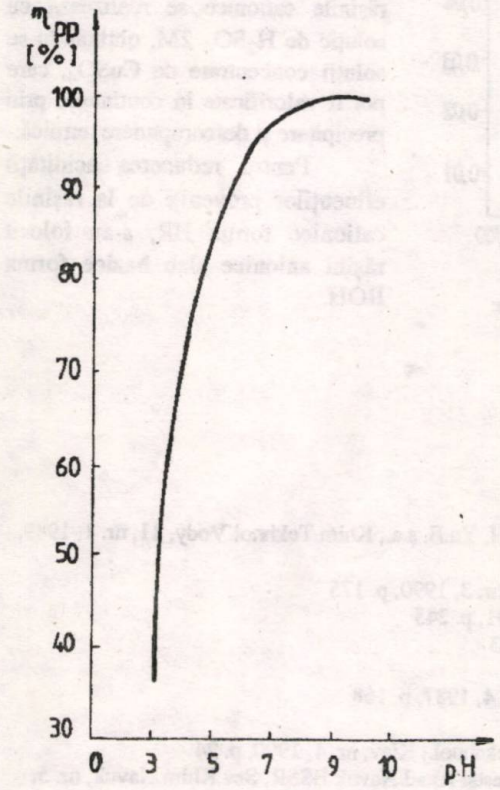


Fig. 4. Variaţia gradului de precipitare în funcţie de *p*H fazei lichide

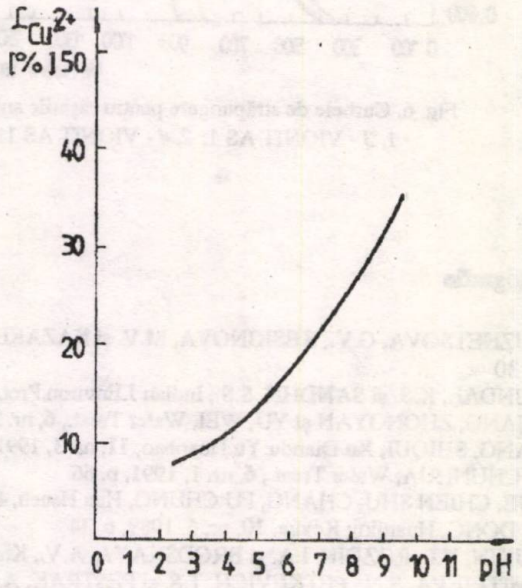


Fig. 5. Variaţia concentraţiei Cu^{2+} în precipitat în funcţie de *p*H la care s-a obţinut precipitarea

Descompunerea termică a cabonatului bazic de cupru s-a urmărit din oră în oră pe intervalul de temperatură (200-400)°C.

S-a observat pentru t = 300°C, începutul descompunerii precipitatului, acesta căpătând o culoare verde închis spre maron.

Pentru t = 400°C, precipitatul s-a descompus complet în CuO, de culoare neagră.

S-a determinat în final, din analiza precipitatului, o concentraţie pentru Cu^{2+} de 55%.

În figura 5 se prezintă variaţia concentraţiei Cu^{2+} în precipitat, în funcţie de *p*H-ul la care s-a obţinut precipitarea, marcând pentru o valoare a *p*H ~ 9,5, o valoare pentru Cu^{2+} de 35%.

Figura 6 prezintă curbele de străpungere pentru răşinile anionice din care rezultă că cele mai bune rezultate se obţin cu răşina VIONIT AS 1, deoarece volumul efluentului colectat până la salt este 900 ml pentru anionul SO_4^{2-} şi de 400 ml pentru pentru anionul Cl^-, faţă de 800 ml pentru anionul SO_4^{2-}, respectiv 350 ml pentru anionul Cl^-, în cazul răşinii VIONIT AS 11.

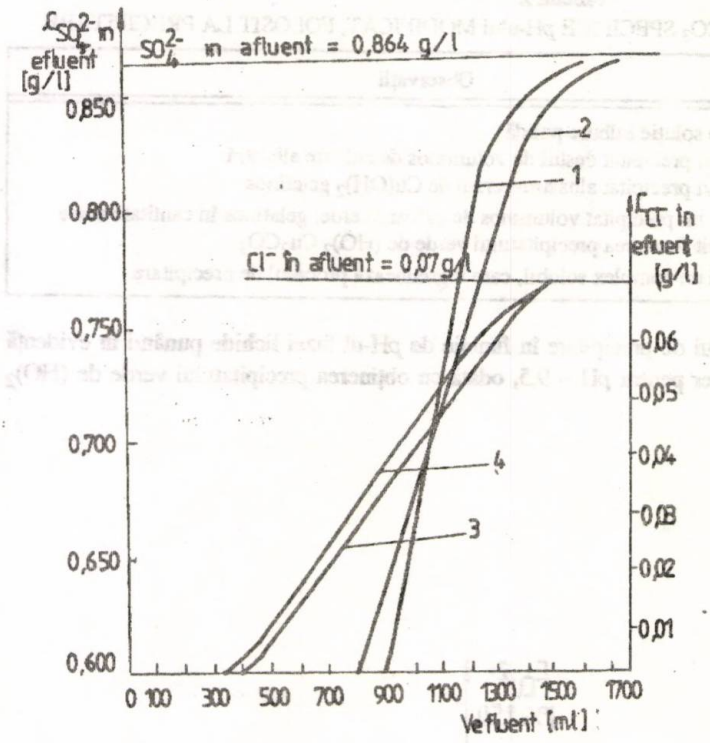


Fig. 6. Curbele de străpungere pentru rășinile anionice:
1, 3 - VIONIT AS 1; *2, 4* - VIONIT AS 11

Concluzii

Procedeul propus permite epurarea recuperativă a apelor de spălare provenite din procesul de decapare a pieselor de Cu, prin schimb ionic.

Cu^{2+}, care este un important poluant anorganic, poate fi reținut total până la străpungere pe rășini cationice puternic acide forma HR sau rășini cationice slab acide forma NaR.

Eluarea Cu^{2+} reținut pe rășinile cationice se realizează cu soluție de H_2SO_4 2M, obținându-se soluții concentrate de $CuSO_4$, care pot fi valorificate în continuare prin precipitare și descompunere termică.

Pentru reducerea acidității efluenților proveniți de la rășinile cationice forma HR, s-au folosit rășini anionice slab bazice forma ROH.

Bibliografie

1. KUZNETSOVA, G.V., KESKINOVA, M.V. și KAZAKEVICH, Yu.E. ș.a., Khim.Tekhnol.Vody, **11**, nr. 1, 1989, p. 30
2. HUNDAL, K.S. și SANDHN, S.S., Indian J.Environ.Prot., **10**, nr. 3, 1990, p. 175
3. ZHANG, ZHONGYAN și YU, WEI, Water Treat., **6**, nr. 2, 1991, p. 245
4. JIANG, SHIQUI, Xu Diandu Yu Huanbao, **11**, nr. 3, 1991, p. 23
5. SI CHUNHUA, Water Treat., **6**, nr. 1, 1991, p. 66
6. SUE, CHIEN SHU, CHANG, FU CHUNG, Hua Hsueh, **45**, nr. 4, 1987, p. 168
7. NI DONG, Huanjing Kexue, **10**, nr. 6, 1989, p. 34
8. BUKIN, V.I., ROZDIN, I.A. și BRODSKAYA, A.V., Khim.Tekchnol., Kiev, nr. 4, 1990, p. 24
9. DMITRIEVA, S.N., PETKEVICH, T.S. și PESTRAK, A.F., Vestsi Akad.Navuk BSSR, Sev.Khim.Navuk, nr. 5, 1989, p. 100

Intrat în redacție : 18. II. 1995

MARIANA CĂLIN
MARIA PETRESCU
ADRIAN JIANU
SULTANA CIOLAC
EUGEN ROMAN

Efectul substituirii Ni cu Fe în aliajele amorfe Al-Mm-(Ni şi/ sau Fe) asupra proprietăţilor mecanice şi rezistenţei la coroziune în medii acide

C.Z.: 620.193:669.7

The paper presents the results got in the study on the effects of modifying the alloy ratios, in the Al-Mm_x-$MT_{8,2}$ system (where, x = 4.4 - 9.3% at) amorphous alloys, upon the mechanical properties and resistance to acid medium. The evaluation of Vickers microhardness and the corrosion currents of the direct hardened - state alloys leads to the conclusion that Ni replacement by Fe, in the total 8.2% at. MT, results in the improvement of both hardness and corrosion resistance, for an average content of 9% at. Mm and 2-6% at. Fe.

Datorită proprietăţilor lor unice, sticlele metalice obţinute prin călire din topitură au reprezentat în ultimii ani subiectul unor cercetări intense întreprinse atât în scop teoretic, cât şi aplicativ (obţinerea de materiale noi).

Caracteristicile remarcabile ale sticlelor metalice sunt determinate, deopotrivă, de omogenitatea structurală şi de particularităţile compoziţionale, adesea foarte diferite de cele ale sistemelor aliate cristaline.

Călirea din topitură a permis lărgirea posibilităţilor de aliere ale aluminiului fie prin mărirea gradului de aliere cu elemente tradiţionale (cazul siluminurilor cu compoziţii modificate), fie prin utilizarea unor elemente complet atipice de aliere. Astfel, eforturile de cercetare orientate spre realizarea de materiale metalice uşoare, ductile, cu rezistenţă mecanică ridicată s-au concretizat în obţinerea şi caracterizarea aliajelor sistemului Al-Ln-MT cu minimum 80% at. Al în care caracterul amorf este asigurat de adaosul lantanidic (Ln), iar ductilitatea este conferită de metalul tranziţional (MT) [1,2].

În această lucrare sunt raportate rezultatele parţiale ale cercetărilor proprii privind structura, proprietăţile mecanice şi rezistenţa la coroziune ale unor aliaje amorfe din sistemul Al - Mm_x - $MT_{8,2}$ (x=4,4-9,3% at.), unde *Mm* este mischmetal cu compoziţia (% at.), corespunzând formulei $Ce_{51}La_{22}Nd_{19}Pr_6Sm_2$, iar MT-Ni şi/sau Fe, în scopul evidenţierii efectelor substituirii nichelului cu fier în interiorul conţinutului total de metal tranziţional.

Partea experimentală

Aliajele amorfe cu compoziţiile:

No. 1 $Al_{87,4}Mm_{4,4}Fe_{8,2}$
No. 2 $Al_{83,2}Mm_{8,6}Fe_{6,3}Ni_{1,9}$
No. 3 $Al_{82,4}Mm_{9,3}Fe_{1,8}Ni_{6,5}$
No. 4 $Al_{83}Mm_{9,2}Ni_{7,8}$

au fost obţinute prin solidificare ultrarapidă (metoda melt-spinning) sub formă de benzi şi filamente cu grosimi de 25-38 μm, lăţimi de 1-3 mm şi lungimi de până la 1,5 m [3].

Caracterul amorf al structurii a fost verificat prin metoda difracţiei cu raze X, fiind utilizată radiaţia incidentă CuK α.

Pentru examinarea efectelor alierii s-au evaluat proprietăţile mecanice şi comportarea la coroziune a aliajelor în starea direct călită. Parametrii măsuraţi au fost microduritatea Vickers pentru sarcini de

Dr.ing.MARIANA CĂLIN, Dr.ing.MARIA PETRESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Metalurgie. Ing. ADRIAN JIANU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor. Dr.chim. SULTANA CIOLAC şi dr. chim. EUGEN ROMAN, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică Bucureşti

penetrare de 5 şi 10 gf şi densităţile curenţilor de coroziune corespunzători stării staţionare în medii acide (H_2SO_4 0,1N; HNO_3 1N) deaerate cu argon purificat, la temperatura de 25±1°C. Echipamentul şi modul de lucru adoptat în investigarea comportării la coroziune au fost prezentate în lucrările [4,5].

Rezultate experimentale

Structura amorfă a aliajelor examinate este evidenţiată prin prezenţa unor maxime largi de intensitate pe röntgenogramele înregistrate (fig. 1).

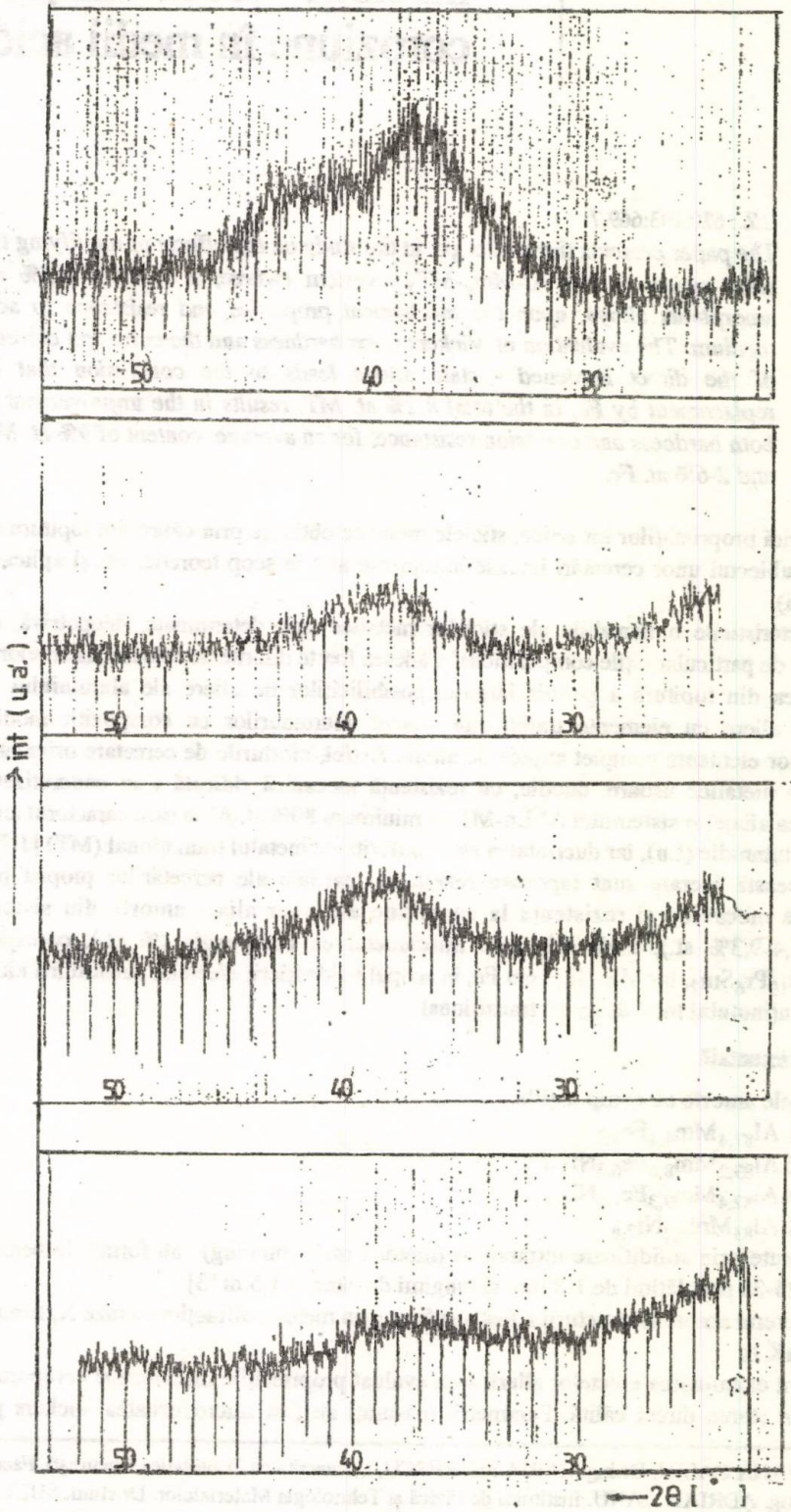


Fig. 1. Röntgenogramele corespunzătoare aliajelor investigate în starea direct călită

Proprietăţile mecanice

Variaţia microdurităţii Vickers cu compoziţia aliajelor este prezentată în figura 2.

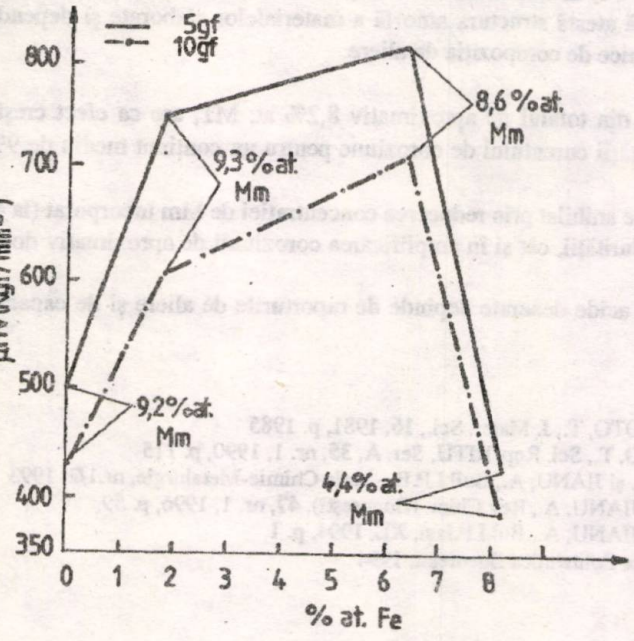


Fig. 2. Dependenţa microdurităţii Vickers de conţinutul în Fe al aliajelor amorfe Al-Mm_x-(Ni şi/sau Fe) în starea direct călită (x = 4,4-9,3% at.)

Selecţia sarcinilor de penetrare s-a efectuat pe baza unui studiu detaliat al dependenţei microdurităţii de pătratul diagonalei amprentei [6], din care a rezultat că cele mai înalte valori şi cea mai redusă împrăştiere a acestora se obţine pentru sarcinile de 5 şi 10 gf, ceea ce le recomandă în examinarea comparativă a aliajelor.

Rezultatele obţinute sunt în acord cu cele ale literaturii, indicând rolul benefic al substituirii nichelului cu fier [1,2].

Comportarea la coroziune - s-a apreciat prin valorile densităţilor curenţilor de coroziune (i_{cor}) selectându-se, pentru încercări, mediile acide deaerate cu potenţiale redox diferite. Valorile i_{cor} s-au evaluat prin extrapolarea zonelor Tafel ale curbelor catodice potenţiostatice (înscrise în trepte de 5 mV la 1 minut) la potenţialul de coroziune [4,5].

Dependenţa mărimii i_{cor} de conţinutul în Fe al aliajelor este redată în figura 3.

Pentru a facilita analiza datelor atât în figura 2, cât şi în figura 3 s-au consemnat conţinuturile mischmetal din aliaje.

Discuţii

Datele prezentate evidenţiază următoarele efecte ale modificării raporturilor de aliere:

- Substituirea parţială a nichelului cu fier în interiorul conţinutului total de metale tranziţionale (MT - 8,2% at.), în condiţiile menţinerii unei concentraţii relativ constante de mischmetal (Mm = 8,6-9,3% at.) duce la creşterea microdurităţii şi la reducerea vitezei de coroziune;

- Substituirea totală a nichelului cu fier şi reducerea concomitentă a conţinutului de pământuri rare (la 4,4% at.) are ca efect micşorarea semnificativă a microdurităţii şi duce la dublarea vitezei de coroziune;

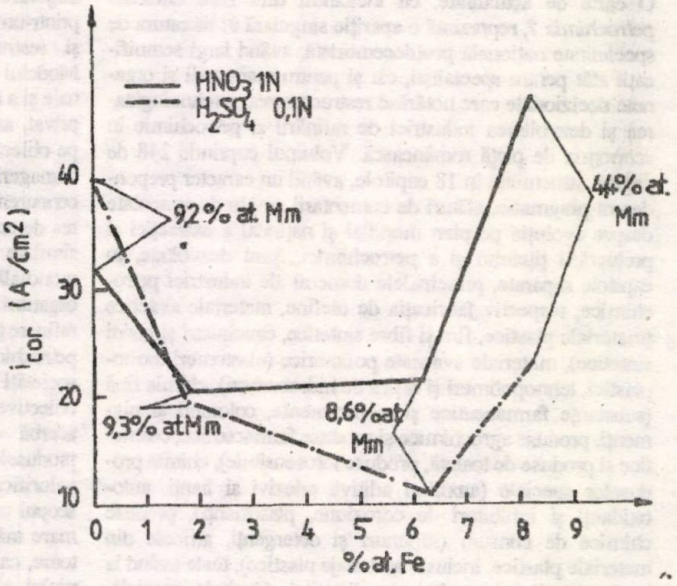


Fig. 3. Variaţia curenţilor de coroziune ai aliajelor amorfe Al-Mm_x-(Ni şi/sau Fe) în medii acide deaerate la 25°C. Aliaje în starea direct călită cu x = 4,4-9,3% at

- Răspunsul la coroziune al aliajelor cu fier şi nichel depinde de capacitatea oxidantă a mediului coroziv. Astfel, mărirea conţinutului de fier de la 1,8 la 6,3% at. determină o creştere uşoară a i_{cor} în mediu de HNO_3 1N, dar o reducere notabilă a acestuia în H_2SO_4 0,1N.

Explicarea acestor moduri de variaţie a microdurităţii şi rezistenţei la coroziune trebuie căutată în efectul cumulat a doi factori caracteristici stării amorfe: pe de o parte necesitatea acomodării unor atomi de dimensiuni foarte diferite, care duce la instituirea unor tensiuni interne considerabile, iar pe de altă parte atracţia interatomică puternică provenind din configuraţiile electronice diferite ale speciilor chimice prezente în compoziţia aliajelor.

Concluzii

Studiul aliajelor Al-*Mm*-(Ni şi/sau Fe) în starea direct călită prin difracţie cu raze X, măsurători de microduritate şi polarizare electrochimică atestă structura amorfă a materialelor elaborate şi dependenţa proprietăţilor mecanice şi rezistenţei chimice de compoziţia de aliere.

Datele prezentate relevă faptul că:

- substituirea Ni cu 2-6% at. Fe, din totalul de aproximativ 8,2% at. MT, are ca efect creşterea microduritătii Vickers şi reducerea densităţii curentului de coroziune pentru un conţinut mediu de 9% at. Mm în aliaj;

- efectul benefic al alierii cu Fe este anihilat prin reducerea concentraţiei de Mm încorporat (la 4,4% at.), fapt reflectat atât în scăderea microdurităţii, cât şi în amplificarea coroziunii de aproximativ două ori faţă de aliajul cu 8,6% at. Mm;

- rezistenţa la coroziune în medii acide deaerate depinde de raporturile de aliere şi de capacitatea oxidantă a mediului.

Bibliografie

1. INOUE, A., KITAMURA, A. şi MASUMOTO, T., J. Mater. Sci., **16**, 1981, p. 1985
2. INOUE, A., OHTERA, K. şi MASUMOTO, T., Sci. Rep. RITU, Ser. A, **35**, nr. 1, 1990, p. 115
3. CĂLIN, M., PETRESCU, M., CIOLAC, S. şi JIANU, A., Bull.I.P.B. - seria Chimie-Metalurgie, nr.1/2, 1993
4. CIOLAC, S., CĂLIN, M., ROMAN, E. şi JIANU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 1, 1996, p. 59
5. CIOLAC, S., ROMAN, E., CĂLIN, M. şi JIANU, A., Bul.I.P.Iaşi, **XL**, 1994, p. 1
6. CĂLIN, M., Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Bucureşti, 1994

Intrat în redacţie : 31.X.1994

Recenzie

MIHAIL FLORESCU: **Este eficientă petrochimia ?**, Editura CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, 1996

O carte de actualitate, cu incitantul titlu *Este eficientă petrochimia ?*, reprezintă o apariţie singulară în literatura de specialitate naţională postdecembristă, având largi semnificaţii atât pentru specialişti, cât şi pentru managerii şi organele decizionale care hotărăsc restructurarea, retehnologizarea şi dezvoltarea industriei de rafinării şi petrochimie în economia de piaţă românească. Volumul cuprinde 248 de pagini, structurate în 18 capitole, având un caracter preponderent pragmatic, alături de comentarii amplu documentate despre evoluţia pe plan mondial şi naţional a extracţiei şi prelucrării ţiţeiului şi a petrochimiei. Sunt dezvoltate, în capitole separate, principalele domenii ale industriei petrochimice, respectiv fabricaţia de olefine, materiale sintetice (materiale plastice, fire şi fibre sintetice, cauciucuri şi răşini sintetice), materiale avansate polimerice (elastomeri termoplastici, tehnopolimeri şi răşini de hidrocarburi), chimia fină (substanţe farmaceutice şi medicamente, coloranţi şi pigmenţi, produse agrochimice şi produse farmaceutice, cosmetice şi produse de toaletă, produse fotosensibile), chimia produselor speciale (auxiliari aditivi, adezivi şi lianţi, autooxidanţi şi inhibitori de coroziune, plastifianţi), produse chimice de consum (săpunuri şi detergenţi, articole din materiale plastice, inclusiv ambalaje plastice), toate având la bază materii prime derivate din ţiţei. Capitole speciale, cuprinzând aproape 25% din numărul total de pagini, cuprind referiri la cercetarea ştiinţifică în domeniu, tendinţe de valorificare spre produse cu valoare adăugată ridicată a ţiţeiului şi materiilor prime petrochimice (olefine, aromate, alte fracţiuni petroliere), concomitent cu restructurări în profilul de prelucrare a ţiţeiului, cu tendinţe de separare şi valorificare a hidrocarburilor individuale conţinând de la 1 la 80 atomi de carbon. De asemenea, se pune în evidenţă tendinţa de integrare tot mai accentuată pe plan mondial, între sectoarele de cercetare geologică, explorare şi exploatare a ţiţeiului, rafinăriile şi întreprinderile petrochimice, transportul, distribuţia şi comercializarea produselor petroliere, concretizate în concerne, firme transnaţionale şi/sau societăţi de tip holding, care asigură o politică raţională, a interesului naţional de asigurare a resurselor energetice, cu cele de majorare a exportului, resursele de capital fiind asigurate printr-un sistem armonios de politici adecvate de privatizare şi restructurare, inclusiv de cooperare internaţională. Modelul de organizare a concernelor, firmelor transnaţionale şi a societăţilor de tip holding, cu capital mixt, de stat şi privat, sau numai privat, asigură concentrarea capitalurilor pe obiective strategice, restructurare tehnică, economică şi managerială, asigurând pe termen mediu şi lung, în mediul concurenţial al sfârşitului de secol, competiţia pentru realizarea de ecocarburanţi şi ecocombustibili, având caracteristici similare de calitate şi preţ, celor comercializate pe piaţa mondială. Cartea oferă argumente pentru susţinerea unei organizări similare şi a sectorului de explorare-exploatare şi rafinare ţiţei, transport şi comercializare produse petroliere şi petrochimice integrată în România prin înfiinţarea unei societăţi de interes naţional în domeniul petrolului. Aceste obiective vor face ca România să rămână în competiţia acerbă pentru piaţa ţiţeiului, produselor rafinate şi produselor petrochimice, asigurând în acelaşi timp valorificarea superioară a resurselor proprii şi din import, în scopul echilibrării balanţei energetice şi satisfacerea în mai mare măsură a materiilor prime pentru industria prelucrătoare, care să asigure obiectivul integrării, la sfârşitul mileniului, a României în Uniunea Europeană. Ca fost colaborator apropiat al domnului acad.M.Florescu - ministru al industriei chimice timp de foarte mulţi ani - eu fiind director al Direcţiei tehnice din acest minister în perioada 1979-1985, mi-a revenit cinstea şi bucuria de a contribui decisiv la finalizarea lucrării, alături de dl.ing.Liviu Jivan, la tehnoredactarea şi procesarea textului, controlul ştiinţific şi revizia finală, cartea fiind şi o pledoarie pentru menţinerea şi permanentizarea interesului tinerei generaţii pentru chimia şi petrochimia românească.Pe baza unei experienţe de peste 40 de ani în domeniu şi cu ajutorul unui bogat material documentar, autorul reuşeşte să argumenteze răspunsul pozitiv la întrebarea din titlul lucrării: Petrochimia este eficientă !

Gh.Ioniţă

RODICA MANDEAL

Rolul canalelor de comunicare convenţionale şi neconvenţionale în transferul informaţiilor

C.Z.: 007:54:66

The part played by the information centres can be thoroughly established if we follow up the main stages of the information transfer cycle by the formal communication channels, as follows:
- acquiring the information sources;
- sources organization and control;
- secondary publication;
- secondary distribution.
All other activities, regarding the authorship, primary publication, primary distribution, as well as assimilation are not included among those under the information centres direct control

Funcţiile importante îndeplinite de centrele de informare sunt poate cel mai bine înţelese atunci când sunt privite în contextul mai larg al ciclului complet prin care informaţia este transferată prin canalele convenţionale.

Comunitatea utilizatorilor este pur şi simplu comunitatea de indivizi care lucrează într-un anumit domeniu de activitate: unii dintre aceştia lucrează în activităţi de cercetare-dezvoltare, alţii într-o diversitate de alte activităţi care sunt cuprinse sub termenul generic de activităţi aplicative.

Toţi aceştia sunt, într-un anumit sens, utilizatori de informaţii iar unii dintre ei sunt şi creatori de produse de informare: aceasta înseamnă că ei desfăşoară activităţi care, se presupune, prezintă interes şi pentru alte persoane din cadrul comunităţii şi îşi descriu experienţele, cercetările sau opiniile lor într-un raport de o anumită formă.

Acesta este rolul autorului în ciclul de comunicare.

Dar calitatea de autor nu este prin ea însăşi o formă de comunicare.

Activitatea unui autor are o influenţă redusă sau nici un fel de influenţă asupra comunităţii profesionale dacă nu este reprodusă în copii multiple şi distribuită într-un mod formal, adică dacă nu este publicată.

Aici intervine rolul editorului de publicaţii primare, iar o publicaţie primară poate fi o carte, o revistă, un raport tehnic, o dizertaţie, un brevet.

Publicaţiile primare pot fi distribuite pe două căi:

- direct, către comunitatea utilizatorilor prin abonamente şi achiziţie individuală;
- indirect, către comunitatea utilizatorilor, prin abonamente şi achiziţii ale centrelor de informare.

Ing. RODICA MANDEAL, S.C. CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti

Principalele elemente ale ciclului sunt ilustrate în figura 1.

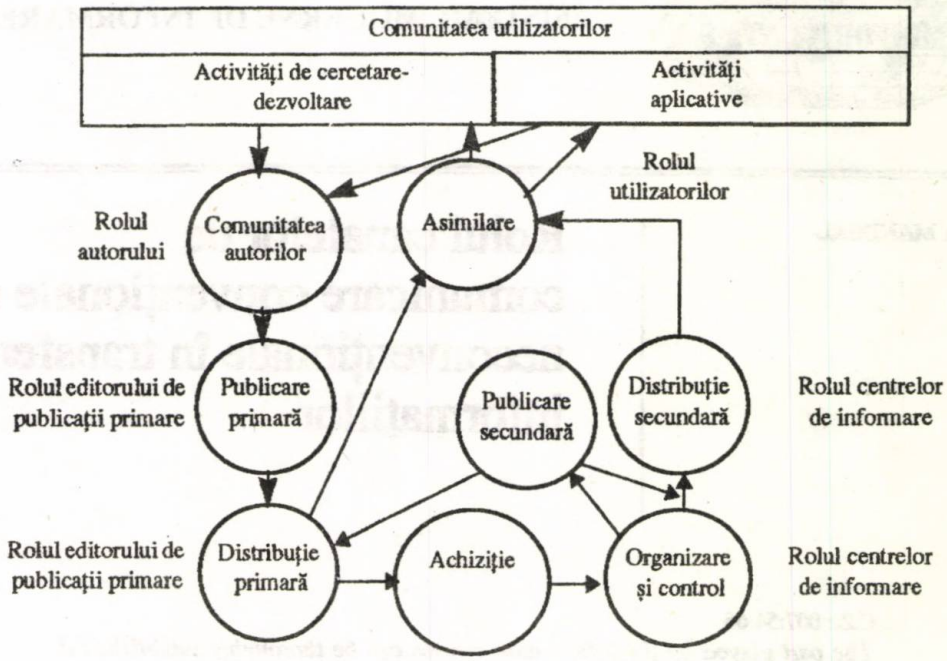


Fig. 1. Ciclul de comunicare formală – transferul informaţiilor

Centrele de informare joacă un rol foarte important în ciclul transferului informaţiei.

- Prin politicile de achiziţie şi depozitare, asigură o arhivă permanentă a realizărilor profesionale şi o sursă garantată de acces la înregistrările acestora.

- Organizează şi controlează literatura prin intermediul catalogării, clasificării, indexării şi al altor procedee asemănătoare; sunt responsabile pentru editarea şi distribuţia aşa-numitelor publicaţii secundare.

- Desfăşoară activităţi de prezentare şi diseminare, care constituie o formă de distribuţie secundară a publicaţiilor şi a informaţiilor despre publicaţii; acestea includ circulaţia materialelor, precum şi diferite tipuri de servicii: DSI, cercetări retrospective, servicii de referinţe. Începând cu deceniul '70 bazele de date au început să joace un rol din ce în ce mai important în asigurarea acestor servicii de informare.

Etapa finală a procesului comunicării este asimilarea. Această etapă, cea mai puţin tangibilă, este etapa în care informaţia este asimilată de către comunitatea utilizatorilor.

Trebuie să facem o distincţie între transferul documentului şi transferul informaţiei. Primul înseamnă că documentul a ajuns în mâna utilizatorului. Al doilea are loc numai dacă documentul a fost studiat de utilizator şi conţinutul său a fost asimilat la un nivel la care utilizatorul este informat asupra conţinutului, ceea ce înseamnă că starea sa de cunoaştere a subiectului respectiv a fost modificată.

Asimilarea informaţiilor de către comunitatea profesională poate avea loc, aşa cum arată figura 1, prin canale de distribuţie primară sau secundară.

Documentele au asociate nivele şi viteze diferite de asimilare, iar conţinutul unora nu va fi niciodată asimilat pentru simplul motiv că nu au fost studiate niciodată.

Procesele comunicării formale sunt prezentate sub forma unui ciclu, deoarece sunt continue şi regenerative. Prin procesul de asimilare un cititor va obţine informaţii pe care le poate folosi în propriile activităţi care, la rândul lor, generează noi scrieri şi publicaţii şi ciclul continuă.

Această diagramă este supra simplificată dintr-un punct de vedere important: ea indică distribuirea informaţiei prin canale formale, dar nu ilustrează în mod explicit procesele comunicării neformale.

Care este diferenţa dintre canalele convenţionale şi cele neformale ?

Canalele neformale distribuie, în general, acelaşi tip de informaţii - rezultatele unei anumite experienţe sau cercetări dar într-un format diferit sau în acelaşi format dar într-un moment mult anterior publicării.

Canalele neformale sunt importante deoarece diseminează informaţia mai rapid decât canalele formale, cel puţin către aceia care sunt integraţi într-o comunitate profesională şi care, dintr-un motiv sau altul, nu aleg canalele formale de diseminare a informaţiei.

Comunicarea neformală este mult mai veche decât cea formală, deoarece este evident că oamenii au comunicat cu mult înainte de a fi fost puse la punct canale convenţionale. De asemenea, comunicarea orală este mult mai veche decât cea scrisă, aceasta dobândind o importanţă majoră numai în ultima perioadă a întregii istorii a comunicării. Desigur, foarte multă lume comunică numai prin canale neformale: există oameni care nu scriu, nu participă la conferinţe şi probabil nu citesc ceea ce scriu alţii.

Dar, în comunităţile profesionale şi în special în cele ştiinţifice şi universitare informaţia este transferată prin amândouă canalele, amândouă fiind importante şi complementare.

Canalele convenţionale ale comunicării profesioniste au început să fie studiate serios în ultimii 30 de ani şi importanţa lor deosebită a început să fie larg recunoscută.

S-a observat un fenomen interesant în domeniul ştiinţei şi al altor domenii în care se desfăşoară activităţi de cercetare.

Atunci când un om de ştiinţă devine bine cunoscut într-un domeniu prin activitatea pe care o desfăşoară şi prin prezentarea rezultatelor acesteia în revistele de specialitate sau la conferinţele ştiinţifice, el are tendinţa de a fi integrat în reţeaua de comunicare profesională, adică el ajunge să cunoască alţi oameni de ştiinţă care lucrează în acelaşi domeniu sau în unele înrudite.

O reţea de comunicare neformală se stabileşte între oamenii de ştiinţă care lucrează la probleme similare, se cunosc personal sau îşi cunosc lucrările şi comunică foarte eficient prin telefon, corespondenţă sau discuţii, la întrunirile profesionale.

În aceste reţele comunicarea este atât orală cât şi scrisă. Membrii reţelei se informează asupra rezultatelor cercetărilor, îşi trimit diferite tipuri de documente spre analiză critică sau doar în scop informativ (de exemplu, copii ale lucrărilor ce urmează a fi publicate, preprinturi, sau ale unor lucrări ce au fost deja publicate, reprinturi), cer ajutor în soluţionarea unor probleme şi, ce este cel mai important, discută cercetările pe care le planifică în viitorul imediat.

Este greşit să se creadă că toţi oamenii de ştiinţă, care lucrează într-un domeniu specific de cercetare, sunt integraţi într-o astfel de reţea. În primul rând este nevoie de timp pentru ca un om de ştiinţă să fie integrat într-o astfel de reţea.

Care sunt condiţiile care trebuie îndeplinite sau mai bine zis care influenţează compoziţia unei reţele ?

– Este nevoie de timp ca omul de ştiinţă să devină cunoscut. Din acest motiv cei mai bine integraţi sunt de regulă oamenii în vârstă care au lucrat o perioadă de timp într-un domeniu;

– Consideraţii geografice, lingvistice, politice, economice.

De exemplu, dacă cea mai mare parte a cercetărilor dintr-un anumit domeniu se desfăşoară în SUA, în mod sigur oamenii de ştiinţă din această ţară sunt mai bine integraţi decât cei care lucrează în alte ţări. În acest caz, măsura în care alţi oameni de ştiinţă sunt incluşi în reţea depinde de:

– locul unde şi-au primit educaţia;
– desfăşurarea unor cercetări în trecut;
– participarea la reuniuni internaţionale;
– măsura în care publică;
– limba în care publică - familiarizarea cu limba engleză.

Există oameni de ştiinţă care, pentru un motiv sau altul, preferă să lucreze izolaţi şi nu comunică prin canale neformale cu colegii.

Reţelele de comunicare neformale, care există într-un domeniu profesional, se mai numesc şi "colegii invizibile".

Colegiile invizibile au tendinţa de a fi menţinute la un loc de anumiţi oameni de ştiinţă, cu rol central, care se mai numesc stele sociometrice: informaţiile de la ceilalţi membri ai reţelei converg spre ei şi de la ei spre membrii reţelei. De regulă, aceşti oameni de ştiinţă sunt lideri şi în alte domenii decât cel al comunicării: ei tind să fie lideri în cercetarea domeniului respectiv, sunt cei mai productivi membri şi probabil cei mai influenţi. Şi sunt cei care, în afară de faptul că sunt contactaţi cel mai mult de ceilalţi, scriu cel mai mult, citesc cel mai mult şi sunt cei mai citaţi.

Stelele sociometrice joacă un rol cheie în schimbul de informaţii în cadrul unei reţele (informaţiile privind cercetările în curs, de exemplu se difuzează prin reţea cu mult înainte pe canalele formale, cum ar fi revista de specialitate) şi mai ales în difuzarea inovaţiilor. În general, în difuzarea informaţiilor asupra inovaţiilor s-a constatat că inovatorii şi cei care adoptă inovaţiile din timp sunt cei mai activi şi mai bine integraţi în canalele de informare formale şi neformale.

Colegiile invizibile sunt extrem de importante în transferul informaţiei şi sunt cel mai clar identificabile în domeniile ştiinţifice şi tehnice.

Este evident rolul canalelor neformale şi în industrie.

O firmă izolată - deci care nu are contacte eficiente cu lumea exterioară - este posibil să se afle mult în urma concurenţilor săi: nu află suficient de rapid informaţii despre materiale, echipamente, tehnologii, prin urmare nu poate reacţiona rapid şi introduce modificările care se impun.

Din fericire, organizaţiile industriale au şi ele stelele lor sociometrice. Acestea au fost numite "information gate keepers" şi au următorul rol:

- se menţin informaţi prin canale formale despre noile dezvoltări de interes pentru firmă;
- menţin contacte extinse cu persoane din alte organizaţii (canale informale).

Deşi adesea nu aceasta este funcţia lor oficială ei aduc informaţiile în firmă.

Acest lucru se regăseşte şi la nivel naţional (mai ales în ţările în curs de dezvoltare). De regulă, sunt oameni de ştiinţă sau alţi profesionişti care se menţin la zi cu dezvoltarea ştiinţifică sau tehnologică din străinătate, atât citind literatura de specialitate, cât şi menţinând contacte extensive profesionale cu indivizi sau organizaţii.

Într-un fel ei sunt importatori şi exportatori de informaţii.

Colegiile invizibile sunt prezente şi în viaţa cotidiană. Se implică o astfel de reţea când spunem: am aflat din zvonuri.

De exemplu, într-o firmă mare secretarele pot avea propria lor reţea de informare. Informaţiile referitoare la ceea ce se întâmplă în cadrul firmei sunt difuzate rapid prin această reţea. Secretarele mai bine integrate în reţea află cu mult înainte ce se întâmplă, faţă de colegele lor mai izolate.

Un fenomen similar are loc în universităţi. Studenţii mai sociabili, şi deci mai bine integraţi, sunt mai bine informaţi asupra politicilor academice decât cei ce nu se amestecă atât de mult cu colegii lor.

Concluzii

Urmărind fazele ciclului de transfer al informaţiei prin canale formale poate fi clarificat rolul jucat de centrele de informare şi anume:

- achiziţia surselor de informare;
- organizarea şi controlul acestora;
- publicarea secundară;
- distribuţia secundară.

Celelalte activităţi ilustrate, care se referă la calitatea de autor, publicare primară, distribuţie primară şi asimilare sunt în afara controlului direct al centrelor de informare.

Distincţia între comunicarea formală şi cea neformală este mai puţin precisă decât cea între cea scrisă şi cea orală. În general, comunicarea orală este considerată neconvenţională, în timp ce comunicarea scrisă este privită ca formală.

Canalele formale de comunicare sunt cele stabilite şi menţinute de comunităţi profesionale pentru a facilita comunicarea în rândul membrilor comunităţii. Ele includ canalele de editare, cursurile, conferinţele şi simpozioanele. Orice comunicare, care are loc prin mecanismele acestor canale, este o comunicare formală. Toate celelalte forme ale comunicării pot fi considerate neconvenţionale.

Este important de reţinut că cele două canale de comunicare sunt interdependente.

Un profesionist, indiferent de domeniul de activitate, va utiliza un număr de surse de informare; va contacta profesionişti, fie din propria organizaţie, fie din afara acesteia şi va consulta cărţi, reviste, rapoarte tehnice şi alte forme ale literaturii.

Bibliografie

1. NADINE ARDONNEL, Systeme d'information - Les Enjeux de l'entreprise, 1991
2. BARON, G. şi VARLET, M., Sursele neformale, Al 12-lea Congres IDT'95, 1995

Intrat în redacţie:

ION CONSTANTINESCU

Prevederi ale Convenției: Protecția informațiilor confidențiale din industria chimică

The paper presents an issue of highest concern for the chemical industry: how do the provisions of the Chemical Weapon Convention protect the company interests related to confidential business information

Una dintre problemele majore pe care le ridică aplicarea *Convenției privind interzicerea armelor chimice* și căreia reprezentanții industriei chimice i-au acordat o atenție deosebită, atât pe timpul negocierilor pentru elaborarea textului acesteia, cât și în cadrul Comisiei Pregătitoare a Organizației pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC), a fost modul de tratare a informațiilor comerciale confidențiale. Firmele din industria chimică manifestă un interes deosebit pentru protejarea informațiilor confidențiale care vor circula în cadrul procesului de aplicare a *Convenției*.

Conform prevederilor acesteia, informațiile vor circula, în principiu, pe următoarele trasee:

- În cazul declarațiilor industriale: industria chimică → autoritatea națională → Secretariatul Tehnic al Organizației pentru Interzicerea Armelor Chimice (ST-OIAC) → alte state părți la *Convenție*.
- În cazul inspecțiilor internaționale la obiective din industria chimică: instalația inspectată → echipa de inspecție → ST-OIAC.

Nu mai este necesar să subliniem importanța pe care o are fiecare element al acestor trasee pentru protecția informațiilor vehiculate. Totuși, nu pentru toate segmentele prezentate se aplică aceleași reglementări în vederea asigurării unei protecții efective a informațiilor confidențiale.

Astfel, în relația industria chimică - autoritatea națională, se va aplica legislația națională care, fără îndoială, este elaborată în interes național, deci și al agenților economici implicați.

Pe de altă parte, circulația și protecția informațiilor în cadrul relației dintre statele părți și ST-OIAC se va desfășura în conformitate cu reglementările prevăzute în *Convenție* și în documentele elaborate în acest sens de către OIAC.

Pornind de la faptul că industria chimică românească posedă o bună experiență în sensul

Ing. ION CONSTANTINESCU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

aplicării legislației naționale referitoare la regimul informațiilor confidențiale, prezentăm în continuare câteva aspecte privind reglementările elaborate de OIAC în scopul înlăturării oricărei îndoieli privind securitatea informațiilor generate de industria chimică și stocate de către ST-OIAC.

Necesitatea protejării, în cadrul procesului de aplicare a *Convenției*, a informațiilor confidențiale, rezultă, în principal, din următoarele considerente:

- unul dintre principalele obiective ale *Convenției* este crearea încrederii între statele părți;
- realizarea unui cadru de cooperare, bazat pe transparență, între statele părți, va conduce la întărirea încrederii între acestea;
- în cursul activităților de verificare desfășurate atât de autoritățile naționale, cât și de ST-OIAC, aceste organisme vor intra în posesia unor informații confidențiale cu caracter militar sau comercial.

Transmiterea de către autoritatea națională la ST-OIAC a datelor solicitate în aplicarea *Convenției* constituie un segment important al circulației informațiilor.

Protejarea informațiilor în cadrul acestui proces va trebui să prevină afectarea siguranței naționale, dar și posibila divulgare a unor secrete comerciale.

În categoria informațiilor comerciale sunt incluse datele referitoare la procesele tehnologice, precum și cele privind activitățile de afaceri ale agenților economici.

Informații sensibile privind procesele tehnologice pot fi:

- formulele unor noi medicamente sau alte substanțe speciale;
- planurile de operații optimizate în vederea reducerii consumurilor;
- compoziția, forma și puritatea materiilor prime sau solvenților;
- noi catalizatori care contribuie la îmbunătățirea selectivității, eficienței sau randamentului reacțiilor;
- ordinea și durata adăugării reactanților, precum și natura acestora;
- modificări de finețe ale valorilor presiunii și temperaturii în momentele cheie ale derulării proceselor tehnologice;
- metode de separare care conduc la îmbunătățirea randamentului reciclării solvenților și reactanților.

Informațiile comerciale pot cuprinde:

- planuri de dezvoltare și de marketing;
- costuri de producție și prețuri de desfacere;
- liste ale furnizorilor de materii prime și ale beneficiarilor.

Reglementări ale OIAC privind protejarea datelor și informațiilor confidențiale

În art. VIII, paragraful 5, *Convenția privind interzicerea armelor chimice* precizează sintetic principiile de bază ce trebuie respectate de OIAC în vederea protejării informațiilor confidențiale.

Astfel, aceasta va desfășura activitățile de verificare în modul cel mai puțin intruziv cu putință, respectând interesele legitime ale agenților economici; va solicita numai informațiile strict necesare pentru a-și desfășura activitatea în conformitate cu prevederile *Convenției*; va lua toate măsurile pentru a asigura o protecție reală și eficientă a informațiilor pe care le obține în procesul de verificare.

Anexa privind confidențialitatea, parte integrantă a *Convenției*, definește și alte principii ce trebuiesc respectate în vederea asigurării protecției informațiilor. Acestea se referă, în principal, la manipularea informațiilor în cadrul ST-OIAC, la reglementările privind activitatea de personal a OIAC din punctul de vedere al protecției informațiilor confidențiale, la măsurile ce trebuie luate în scopul protejării instalațiilor sensibile și prevenirii divulgării accidentale a unor informații confidențiale în cursul inspecțiilor, precum și la procedurile ce vor fi aplicate în cazul unor abateri de la confidențialitate.

Pornind de la aceste principii de bază, OIAC a elaborat un document detaliat, intitulat *Politica OIAC în domeniul confidențialității*, care pune la dispoziția utilizatorilor elementele necesare aplicării prevederilor *Convenției* și definește, într-o concepție unitară, noțiunile ce se utilizează în cadrul activităților complexe, menite să prevină scurgerea nejustificată a unor informații ce nu au legătură cu aplicarea *Convenției*.

În conformitate cu reglementările OIAC, orice informație are caracter confidențial dacă a fost desemnată ca atare de către statul parte de la care a fost primită sau la care aceasta se referă, sau dacă, în opinia directorului general al ST-OIAC, divulgarea ei neautorizată ar putea cauza prejudicii.

Categorii de clasificare a informaţiilor confidenţiale

Toate informaţiile colectate sau generate de către OIAC, şi al căror conţinut le încadrează în categoria informaţiilor confidenţiale, trebuie să fie clasificate corespunzător, pe baza categoriilor stabilite în corelaţie cu nivelul de sensibilitate al acestora.

Categoriile de clasificare stabilite sunt, în ordinea crescândă a sensibilităţii:

- "OIAC - cu acces limitat";
- "OIAC - protejat";
- "OIAC - înalt protejat".

Prefixul "OIAC" este utilizat pentru a fi prevenită orice confuzie cu sistemele naţionale de clasificare a informaţiilor confidenţiale.

Informaţiile clasificate **"OIAC - cu acces limitat"** sunt acele informaţii a căror divulgare neautorizată ar putea prejudicia eficacitatea sau credibilitatea *Convenţiei* sau interesele unui stat parte, cum ar fi rapoartele generale privind rezultatele şi eficienţa activităţilor de verificare, alte informaţii ce trebuie furnizate statelor părţi în conformitate cu prevederile *Convenţiei.*

Informaţiile clasificate **"OIAC - protejat"** sunt acele informaţii a căror divulgare neautorizată, poate cauza, cu certitudine, prejudicii substanţiale eficacităţii sau credibilităţii *Convenţiei* sau intereselor unui stat parte, incluzând informaţiile tehnologice şi comerciale, rapoartele iniţiale referitoare la tranzacţiile comerciale, date privind costurile de producţie, planurile de inspecţie ale ST-OIAC, acordurile de instalaţie, etc.

Informaţiile clasificate **"OIAC - înalt protejat"** sunt acele informaţii a căror divulgare neautorizată pot cauza prejudicii serioase eficacităţii şi credibilităţii *Convenţiei* şi pot pune în pericol securitatea naţională a unui stat parte, cum ar fi: probele prelevate în cadrul inspecţiilor, informaţiile la care accesul se permite numai la cerere sau care sunt reţinute incidental de către inspectori (planuri de operaţii, tehnologii, parametrii ai procesului de fabricaţie, informaţii de marketing etc.).

Categoria de clasificare a informaţiilor conţinute în declaraţiile iniţiale şi anuale este cea stabilită de statul parte declarant.

Accesul la informaţiile confidenţiale şi modul de difuzare a acestora

Anexa privind confidenţialitatea stabileşte două principii de bază care fundamentează accesul şi modul de difuzare al informaţiilor confidenţiale. Astfel, accesul la informaţiile confidenţiale va fi reglementat corespunzător categoriei de clasificare a acestora, iar difuzarea lor în cadrul OIAC se va face strict pe principiul necesităţii de a cunoaşte (need-to-know).

Conform acestui din urmă principiu, nici o persoană, indiferent de poziţia sa în cadrul ST-OIAC sau la nivel naţional, nu poate avea acces la toate informaţiile confidenţiale pe care OIAC le posedă la un moment dat.

Totodată, nici o informaţie obţinută de OIAC în cadrul aplicării *Convenţiei* nu va putea fi publicată sau difuzată decât în următoarele condiţii:

- informaţiile generale privind aplicarea prevederilor *Convenţiei* vor putea fi publicate numai pe baza aprobării Conferinţei statelor părţi sau a Consiliului executiv;
- orice informaţie confidenţială poate fi difuzată numai cu consimţământul expres al statului parte la care aceasta se referă şi cu respectarea procedurilor care asigură că astfel de demersuri sunt întreprinse în scopul aplicării *Convenţiei.*

Membrilor echipelor internaţionale de inspecţie le este interzis să iniţieze contacte sau să comenteze în prezenţa reprezentanţilor mijloacelor de informare în masă, orice aspect legat de activitatea de inspecţie. Şefii echipelor de inspecţie pot face declaraţii numai dacă acestea sunt în interesul aplicării *Convenţiei* şi numai pe baza aprobării prealabile a directorului general al ST-OIAC.

Manipularea şi protejarea informaţiilor confidenţiale în cursul activităţilor de verificare prin inspecţii la faţa locului

Fără îndoială, unul dintre cele mai sensibile segmente ale circulaţiei informaţiilor confidenţiale este cel creat în cadrul desfăşurării inspecţiilor internaţionale. Aprecierea se bazează pe aceea că reprezentanţii părţii inspectate trebuie să respecte atât obligaţiile ce le revin, de a oferi echipei de inspecţie datele necesare pentru îndeplinirea madatului său, cât şi obligaţiile ce decurg din interesele proprii şi din prevederile legislaţiei naţionale, de a reduce la minimum cantitatea de informaţii sensibile puse la dispoziţia echipei de inspecţie.

Anexa privind confidenţialitatea şi politica OIAC în domeniu stabilesc principiile privind

manipularea şi protejarea informaţiilor pe timpul inspecţiilor, fie că acestea sunt culese în procesul de aplicare al *Convenţiei*, fie că se referă la aspecte nerelevante pentru scopurile *Convenţiei*, care pot fi divulgate accidental în cursul activităţilor de inspecţie. Precizări privind utilizarea, protejarea şi nivelul acccesului la date şi documente în cursul verificărilor privind respectarea prevederilor *Convenţiei* sunt cuprinse şi în *Manualul de inspecţie* în curs de elaborare).

Elementele practice relevante de cea mai mare importanţă sunt: procedurile de inspecţie, utilizarea echipamentului şi negocierile între echipa de inspecţie şi reprezentanţii instalaţiei inspectate.

Între reprezentanţii autorităţii naţionale, ai instalaţiei inspectate şi membrii echipei de inspecţie vor avea loc negocieri în cursul elaborării acordului de instalaţie, al instructajelor premergătoare inspecţiei, precum şi pe timpul desfăşurării activităţilor de verificare. În cadrul acestor negocieri se va stabili nivelul accesului la informaţii pentru fiecare membru al echipei de inspecţie, precum şi tratamentul ce va trebui acordat fiecărei informaţii obţinute pe timpul activităţilor de verificare.

Activităţile de inspecţie vor fi planificate şi desfăşurate astfel încât să evite, pe cât posibil, obţinerea unor informaţii nerelevante pentru scopurile *Convenţiei*. În situaţia în care o astfel de informaţie este obţinută accidental, înregistrarea sau reţinerea ei este cu desăvârşire interzisă.

Un alt caz este cel al urmelor de substanţă care pot fi reţinute de îmbrăcămintea sau de echipamentul inspectorilor, din analiza cărora se pot obţine informaţii cu caracter confidenţial.

În *Anexa privind confidenţialitatea* se precizează, de asemenea, că reprezentanţii instalaţiei inspectate "vor lua toate măsurile pe care le consideră necesare pentru protejarea informaţiilor sensibile, cu respectarea obligaţiei de a demonstra neîncălcarea prevederilor *Convenţiei*".

Măsurile pe care statul inspectat poate să le ia constau în mascarea unor instalaţii sensibile, a afişajelor indicatoarelor de pe panourile de comandă sau a ecranelor calculatoarelor, scoaterea din program a calculatoarelor etc. La acestea se pot adăuga curăţirea suplimentară a echipamentului folosit de echipa de inspecţie, neintroducerea obiectelor de uz personal în incinta obiectivului inspectat, reţinerea la faţa locului a echipamentului sau a elementelor de echipament detaşabile, care ar putea fi purtători de informaţii confidenţiale nerelevante pentru scopurile *Convenţiei*.

Reprezentanţii părţii inspectate vor trebui însă să nu abuzeze de aceste măsuri, iar impunerile pe această linie vor trebui încadrate în prevederile privind statutul imunitar al membrilor echipelor de inspecţie.

Nici una dintre măsurile şi procedurile prezentate nu trebuie să impieteze sau să întârzie activităţile de verificare prevăzute în mandatul de inspecţie.

Măsuri în cazul abaterilor de la confidenţialitate

Orice divulgare neautorizată a unei informaţii deţinută de OIAC constituie o abatere de la confidenţialitate. Sunt considerate, de asemenea, abateri, utilizarea abuzivă a informaţiilor în scopul de a aduce beneficii sau prejudicii unei terţe persoane ca şi nerespectarea obligaţiilor privind protecţia informaţiilor confidenţiale.

Directorul general al ST-OIAC este obligat, într-o astfel de situaţie, să iniţieze o anchetă pentru a stabili dacă într-adevăr abaterea a fost săvârşită, natura acesteia şi prejudiciile pe care le-a cauzat. Procedurile de investigare sunt: colectarea şi examinarea dovezilor, intervievarea confidenţială a unor membri ai ST-OIAC, consultări cu statele părţi implicate, inclusiv cu reprezentanţii industriei sau ai unor agenţi economici din statele respective, solicitarea adresată statelor părţi de a furniza detalii privind mânuirea informaţilor ce le-au fost furnizate de OIAC.

La încheierea anchetei, directorul general va întocmi un raport care va cuprinde concluziile referitoare la abaterea de la confidenţialitate precum şi propuneri privind înlăturarea urmărilor acesteia sau măsuri pentru eliminarea premiselor care au condus la săvârşirea ei.

Ancheta poate conduce la măsuri disciplinare (în cazul membrilor ST-OIAC), ridicarea imunităţii la jurisdicţie şi supunerea persoanei care a săvârşit abaterea rigorilor legislaţiei naţionale, precum şi alte măsuri, atunci când de abatere se face vinovat un stat parte.

Severitatea măsurilor disciplinare prevăzute de reglementările OIAC exprimă importanţa pe care aceasta o acordă protecţiei informaţiilor confidenţiale.

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici - VIII -

Formarea compuşilor eterici şi în alte moduri decât prin procese de policondensare a izoprenului şi a derivaţilor săi constituie căi metabolice deosebit de interesante. În clasa compuşilor furanici însă există situaţii deosebit de interesante şi de ilustrative pentru originea izoprenică a nucleului furanic. Pentru a ilustra cele mai semnificative situaţii, în figura 1 au fost prezentate patru categorii de compuşi furanici, care aparţin în mod vizibil metabolismului izoprenic. Compuşii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor, următorii: (I)-marubină (din Marrubium vulgare, Leonotus leonorus şi Ballota foetida); (II)-acidul danielic (din Daniella oliveri); (III)-acidul 7,8-oxi-dihidro-grindelic şi (IV)-acidul 6-oxo-grindelic (ambii din Grindelia robusta); (V)-acidul vinhaticoic (din lemnul de Cgloroleucon vinhatica şi Plathymenia reticulata); (VI)-acidul vouacapenic (din lemnul de Voucapoua americana şi macropetala); (VII)-izolinderalactonă; (VIII)-linderalactonă şi (IX)-linderan (din Lindera strycnifolia). Considerând structurile compuşilor prezentaţi se poate constata că prima categorie, aceea a compuşilor (I) şi (II) se constată existenţa unei structuri furanice propriu-zise care se leagă la structuri izopreno-perhidronaftalinice. Compusul (I) manifestă un grad superior de oxidare în comparaţie cu compusul (II), în mod special în privinţa nucleului la care se leagă catena purtătoare a structurii furanice (dacă bineînţeles nu vom considera existenţa legăturii duble metinice a compusului (II) din poziţia 2 a structurii perhidronaftalinice). Este de reţinut faptul că asemenea catene terminale cu structuri furanice sunt destul de frecvente la compuşi care aparţin de o manieră indiscutabilă metabolismului ciclo-poliizoprenic. În fine, ar mai fi de remarcat un anumit potenţial de reacţie a acestei grupe de compuşi. Este vorba despre o posibilă închidere a celui de al treilea ciclu hexanic printr-o valenţă care ar lega atomul de carbon β - substituit al ciclului furanic şi atomul de carbon al grupei metil sau metin, marcat în figura 1 prin asterisc. În asemenea situaţie ar apare o structură spirano-perhidro-fenantrenică şi deci s-ar trece de la un derivat furano-perhidro-naftalinic la unul dihidro-furano-perhidrofenantrenic cu structură spiranică. Cea de a doua categorie de compuşi prezentaţi (şi desigur că în acest fel criteriul prezentării începe să se contureze: apropierea de structura izopreno-policiclică), din care fac parte compuşii (III) şi (IV) este aceea a compuşilor spirano-tetrahidrofuranici. Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă, asemenea compuşi nu pot fi rezultatul adiţiei ciclizante 1,4 (pentru atomul de O din structura apei) la compuşii dienici corespunzători, tocmai din cauza structurii lor spiranice. Închiderea ciclului tetrahidrofurnic nu poate fi rezultată decât din două procese ori o eliminare de apă intramoleculară între două grupe –OH alcoolice, una terţiară şi alta primară (fig. 1), ori o adiţie intramoleculară a grupei –OH–alcoolice primare la legătura dublă existentă la nivelul atomului de carbon terţiar al ciclului tetrahidrofuranic (poziţia α, în care există substituenţii $-CH_3$ şi $-CH_2-COOH$). Prezentarea acestui tip de compuşi furanici, izopreno-naftalinici îşi are o temeinică raţiune şi în faptul că structura spirano-furanică se întâlneşte în mod frecvent şi în alt gen de metabolism furanic - metabolismul furano-acetogeninic. Pentru cei doi compuşi este însă deosebit de interesantă din punct de vedere structural tocmai diferenţa, deoarece, în lumina faptului că cei doi compuşi sunt produşi de acelaşi biosistem, Grindelia robusta, există deci dovada că între cei doi compuşi există o relaţie genetică. Această relaţie este traductibilă prin formarea compusului (IV) din compusul (III) printr-un proces de epoxilare a legăturii duble (săgeata din figura 1). Acesta este un proces foarte frecvent în metabolismul compuşilor cu legături duble (şi nu este o raritate nici în mecanismul furanic). Pe lângă faptul că procesul adaugă acestei prezentări încă un exemplu de legătură eterică, el pune şi problema rolului acestei legături eterice, care ar putea avea rolul, aşa cum am arătat şi în cazul garcininei [1], de a promova o anumită linie de reacţie printr-o structură cu o reactivitate ridicată (i.e. cea epoxidică). Putem conchide prin urmare că primele două grupe de compuşi prezentaţi fac parte din grupa compuşilor furanoperhidronaftalinici. Există însă şi compuşi furanici din categoria derivaţilor izopreno-perhidrofenantrenici. Acesta este cazul compuşilor (V) şi (VI) şi a fost selectat datorită faptului bine cunoscut al apartenenţei compuşilor perhidrofenantrenici la metabolismul izoprenic. Totodată am urmărit să subliniem prin acest exemplu originea comună a celor două metabolisme implicate în sinteza furanică metabolismul izoprenic şi cel acetogeninic. Derivarea primului din metabolismul acetilic fiind o chestiune de notorietate [2], de fapt de domeniul clasicului, ne facem o datorie din a atrage atenţia asupra caracterului său arhaic.

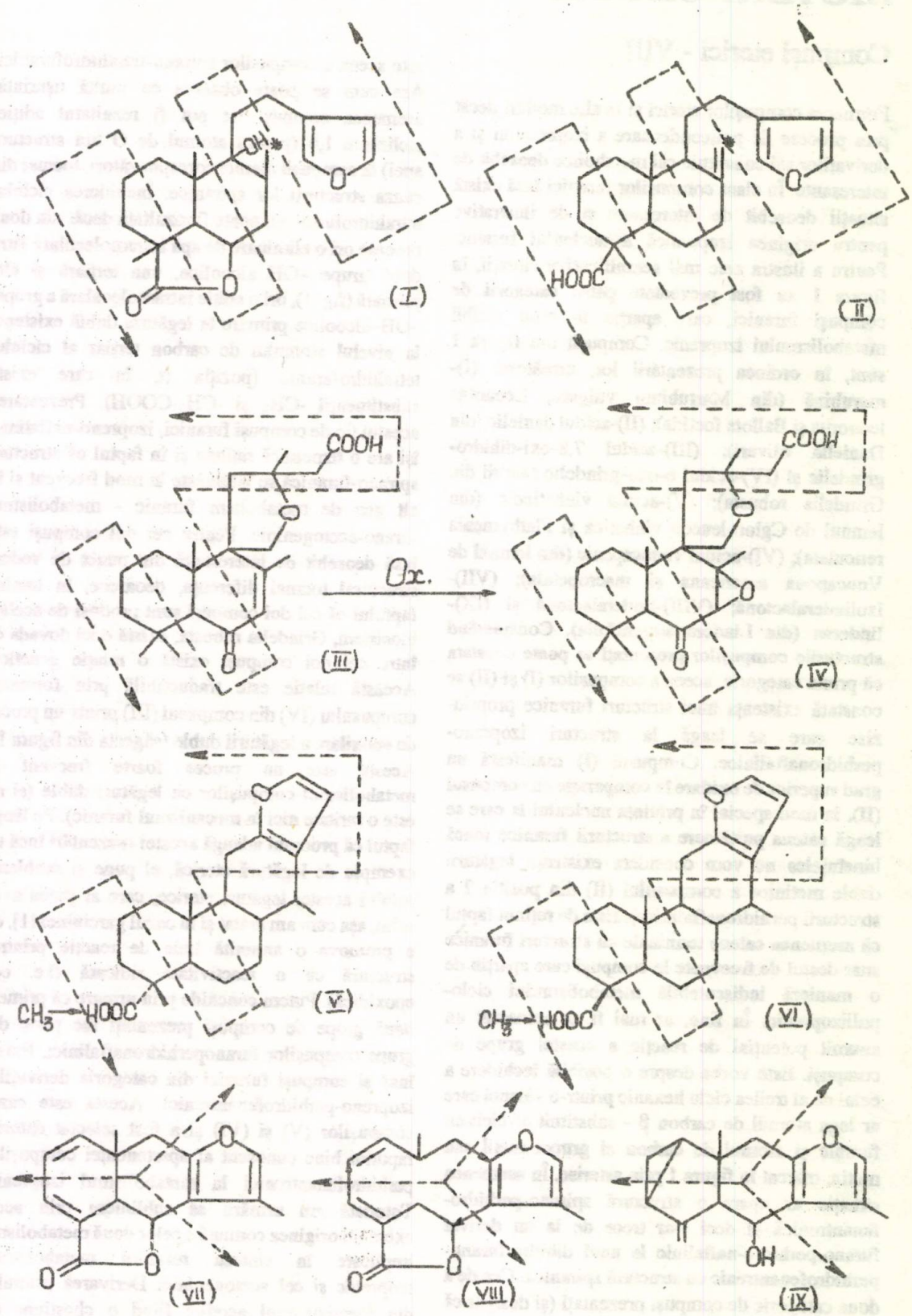

OH*
O
O
(I)
HOOC
(II)
COOH
Ox.
(III)
COOH
(IV)
CH3
HOOC
(V)
CH3
HOOC
(VI)
(VII)
(VIII)
OH
(IX)

Fig. 1

Să observăm că pornind chiar de la același precursor (acetatul) și urmând calea a doua metabolisme deosebite (izoprenic și acetogeninic) se ajunge pe calea divergenței evolutive (prin taxoni diferiți) la un proces de convergență sintetică (aceeași structură: structură furanică), este drept însă că în variante structurale apreciabile. Semnificația acestui fapt este înainte de orice altceva (în concepția noastră) aceea a importanței acestor structuri eterice (furanice) care înfruntă căi metabolice și origini taxonomice atât de diverse pentru a se forma (evident în avantajul biosistemelor sintetizatoare). O asemenea concluzie este de natură să justifice exemplul ales de noi pentru a ilustra marea importanță a legăturii esterice în autostructurarea biosistemelor (cel puțin a celor vegetale și microbiene). Așa cum se poate observa cu multă ușurință, cei doi compuși ai acestei celei de a treia grupe, sunt în realitate izomerii geometrici, întrucât posedă o pereche de substituenți, adică -CH_3 și respectiv -COOH (sau -COO-CH_3) care diferă prin poziția lor în raport cu "planul" ciclului. Existența lor în cel puțin patru taxoni diferiți pledează în mod suficient de convingător pentru importanța acestei structuri, care, exceptând tocmai ciclul furanic (prin plasament și existența atomului de O în locul unei grupe CH_2) amintește în mod insistent grupa vitaminelor D precum și pe cea a hormonilor sexuali (în mod special cei masculini). În fine, cu strictă referire la aspectele taxonomice ale chestiunii, este de subliniat faptul, de altfel evident, că în cazul compusului (VI)-acidul vouacapenic, acea conformație geometrică este marca genului (Vouacapoua), cele două specii aparținătoare (americana și macropetala) manifestându-și prin acest element de taxonomie biochimică apartenența la gen. În ceea ce privește primul izomer, adică este vorba de compusul (V)-acidul vinhaticoic, credem că suntem îndreptățiți să considerăm că prezența lui în doi taxoni diferiți, dar localizat în același tip de țesut (lemnos), ar dovedi o anumită înrudire a celor doi taxoni: chloroleucon vinhatico și Plathymenia reticulata. În fine existența practic a aceleiași structuri în cei patru taxoni producători ai celor doi compuși ar putea avea sensul unei anumite înrudiri, cheia separării lor putând fi găsită, cel puțin în mod parțial, în momentul apariției sistemului enzimatic de sinteză izomerică diferențiată. Căci, chiar admițând, cum este și firesc, stabilitatea mai mare a unuia dintre izomeri, sinteza celuilalt presupune existența unei etape certe de dirijare (cu sens evident de opțiune). Să mai adăugăm în sprijinul ideii originii comune a sistemului sintetizator al celor doi izomeri și argumentul de circumstanță metabolică (comună) că cei doi acizi apar de multe ori sub forma derivatului esterificat cu același grup alchilic, adică $-CH_3$. Un grup a cărui apartenență la metabolismul ligninic și mai general al acizilor nucleici a fost în suficientă măsură discutat în altă lucrare [3]. În fine, pentru a încheia seria compușilor furanoizoprenoperhidronaftalinici, vom face observația că în cazul primelor două grupe (grupă spiranică și grupa alchil-furanică) este vorba numai despre derivați α ai nucleului perhidronaftalinic, în timp ce în cazul grupei a III-a este vorba despre derivați furanoperhidrofenantrenici, dar care, foarte probabil, au trecut prin etapa derivaților α-alchil-furanoperhidronaftalinici, urmând o închidere a celui de al treilea nucleu C_6 perhidrofenantrenic pe latura substituită a nucleului furanic. Putem afirma că primele trei grupe de compuși sunt rezultatul substituirii poziției α a nucleului izoprenoperhidronaftalinic. Tocmai pentru a elimina ideea că numai poziția α (și uneori cuplajul α–β) ar putea fi angajată în formarea derivaților furanici ai nucleului izoprenoperhidronaftalinic, prezentăm în figura 1 o a patra categorie de compuși, în care nucleul furanic este condensat cu structura izoprenoperhidronaftalinic în pozițiile β ale aceluiași nucleu benzenic (adică pozițiile 2 și 3 în sistemul de numerotare a substituenților naftalinei). Este vorba despre compușii (VII), (VIII) și (IX), care sunt produși de unul și același taxon: Lindera strychnifolia. Acest fapt constituie un element deosebit de prețios în înțelegerea mecanismului izoprenic de formare a acestor compuși furanici. Este extrem de probabil că acești compuși derivă dintr-unii de tipul α-diizopreno- α'-metil-furanilor care, printr-un proces ciclizant de autoalchilare, formează compusul (VIII). De la acesta sinteza se diversifică, admițând însă pentru ceilalți doi etapa comună a stabilirii unei legături transanulare prin care se transformă un ciclu de 10 în două cicluri de 6. Pentru a face vizibilă prima condensare ciclizantă, în formula compusului (VIII) am reprezentat, prin săgeți, valențele de legătură dintre unitățile izoprenice atribuind săgeților sensul procesului alchilant (izoprenilant). Revenind la ultimii trei compuși, vom observa că, după etapa stabilirii celor 3 cicluri, compușii vor suferi procesele secundare proprii. Astfel: compusul (IX) va suferi o migrare exociclică a unei legături duble și (probabil simultan) o deplasare a celeilalte extremități a celeilalte legături duble la atomul de carbon următor cu formarea unei structuri ciclopropanice; compușii (VIII) și (VII) vor suferi două oxidări în afara macrociclului, prin care va fi posibilă realizarea structurii lactonice. Este însă un fapt comun tuturor celor trei compuși că ar exista o

etapă oxidativă comună care ar da naştere grupării alcoolice –OH secundare, care, în compuşii (VII) şi (VIII), participă la formarea structurii lactonice. În fine, din examinarea compuşilor (VII) şi (VIII) (însă considerând şi structura compusului rămas) rezultă concluzia că împărţirea macrociclului de 10 în două cicluri de 6 nu se face pe seama structurii dienice prezente explicit în compuşii (VII) şi (VIII) şi sub formă implicită în compusul (IX). În timp ce în cazul primelor trei grupe de compuşi se formează în primul rând structura izoprenoperhidronaftalinică sau, în orice caz, în mod izolat (chiar dacă simultan) în raport cu structura furanică, în cazul compuşilor grupei a patra întâi se produce formarea structurii furano-izoprenice (probabil dizoprenilată), formarea structurii perhidronaftalinice sau izo-tetralinice având loc abia în cea de a doua etapă. În orice caz, chiar dacă aceste concluzii ar fi discutabile sau chiar ar ajunge să fie discutate, acest fapt nu ar face decât să constituie o dovadă în plus a faptului că formarea unor sisteme policiclice cu o componentă furanică periferică (chiar dacă este vorba de condensarea cu un nucleu benzenic, cu unul perhidronaftalinic sau cu unul perhidrofenantrenic) ţine ferm de metabolismul izoprenic şi nu altfel. Am putea spune că există o anumită regulă a originii metabolice a structurilor furanice condensate. Conform acestei reguli structurile furanice exterioare sunt de origine izoprenică în felurile deja arătate [4], în timp ce structurile furanice condensate interioare nu sunt de o asemenea origine. În figura 2, în care se face revenirea la cazul structurilor dibenz-furanice şi al altora, se începe cu o demonstraţie asupra originii structurilor furanice de tipul anterior discutat (benz-furanic). Aşa cum reiese din prima parte a figurii 2, formarea benz-furanului ar fi deosebit de uşoară mergând pe calea sintezei acetogeninice, începutul fiind un banal proces de condensare a patru unităţi acetilice. Reducerea primelor două până la grupe –OH alcoolice secundare, condensarea ciclizantă a celei de a treia grupe CO (cu grupare $-CH_3$ a primei unităţi), ca şi eliminarea grupelor –OH alcoolice ar definitiva structura fenil-acetaldehidei care printr-un proces hidroxilativ la nucleu ar forma aldehida homo-salicilică, a cărei conversie la benz-furan ar putea decurge pe o multitudine de căi (toate prezentate schematic în figura 2). De ce un asemenea proces, altfel extrem de simplu, nu a fost practicat de evoluţia biosistemelor chiar în situaţia în care ele dispuneau de calea alternativă a sintezei acetogeninice este greu de spus. Ceea ce este sigur este faptul că ne aflăm în faţa unei opţiuni în favoarea sintezei izoprenice şi în defavoarea celei acetogeninice (chiar dacă ambele pornesc de la acelaşi reactant - gruparea acetil). Conchizând: nu lipsa alternativei la sinteza izoprenică plasează formarea benz-furanilor în acest domeniu metabolic, ci opţiunea biosistemelor. Aşa cum se preciza în numărul trecut al acestei prezentări, există însă şi structuri dibenz-furanice în care formarea inelului furanic poate fi considerată ca având-şi originea în structuri bifenilice. Desigur, un anumit număr de particularităţi ale unor asemenea sinteze nu pot fi excluse şi tocmai din acest motiv s-a şi încercat în acel loc o oarecare prezentare a lor. Problema rămasă în discuţie era care dintre cele două legături prin care se realiza structura benz-furanică (adică cea Ar-Ar' sau cea eterică diarilică Ar-O-Ar') se forma întâi. Aceasta ar fi putut constitui chiar un argument în favoarea importanţei mai mari a uneia dintre ele pentru biosistemul sintetizator. Înainte de a putea răspunde în mod definitiv acestei întrebări (pe care, de altfel, noi nu o considerăm de o importanţă stringentă) credem că, cel puţin teoretic, plecându-se de la explorarea teoretică a pistei legăturilor Ar-Ar' s-ar putea avansa promiţător în acest domeniu. Din această perspectivă, în figura 2 sunt prezentaţi trei derivaţi care conţin asemenea legături. Este vorba despre doi derivaţi bifenilici şi unul trifenilic, respectiv compuşii: (X)-fenicina (din Penicillium phoenicum şi rubrum); (XI)-oosporina (din Oospora colorans şi din miceliul de Chaetomium aureum) şi (XII)-muscarufina (din ciuperca superioară Amanita Muscaria). Menţionăm faptul că alţi compuşi care conţineau legături Ar-Ar cum ar fi protoactinorhodina (din Streptomyces coelicolor) şi sikirina (din Penicillium rugulosum şi wartma şi din Endothea parasitica şi fluens) au fost omişi cu bună ştiinţă. Am procedat astfel nu numai pentru a nu complica subiectul, dar mai ales din considerente de relevanţă pentru rezultatul urmărit. Aceasta nu înseamnă că acestor compuşi le-ar lipsi acest potenţial de reacţie (de a forma structuri furanice sandwich (adică flancate de structuri aromatice). Din contră, un asemenea potenţial de reacţie există şi dezvoltarea practică a unei asemenea conduite de reacţie ar fi dintre cele mai interesante, iar consecinţele structurale asupra compuşilor ar fi destul de ample. Cu toate acestea, nu am considerat util să urmăm această cale dintr-un motiv de o extremă simplitate şi care constituie un principiu fundamental al teoriei biotehnologice. Este vorba de faptul că pentru aceşti compuşi nu se constată în natură nici un interes al biosistemelor pentru calea închiderii unor inele diaril furanice. Din structura chimică a compusului format din procesul biciclizării protoactinorhodinei ar urma consecinţe destul de interesante pentru a

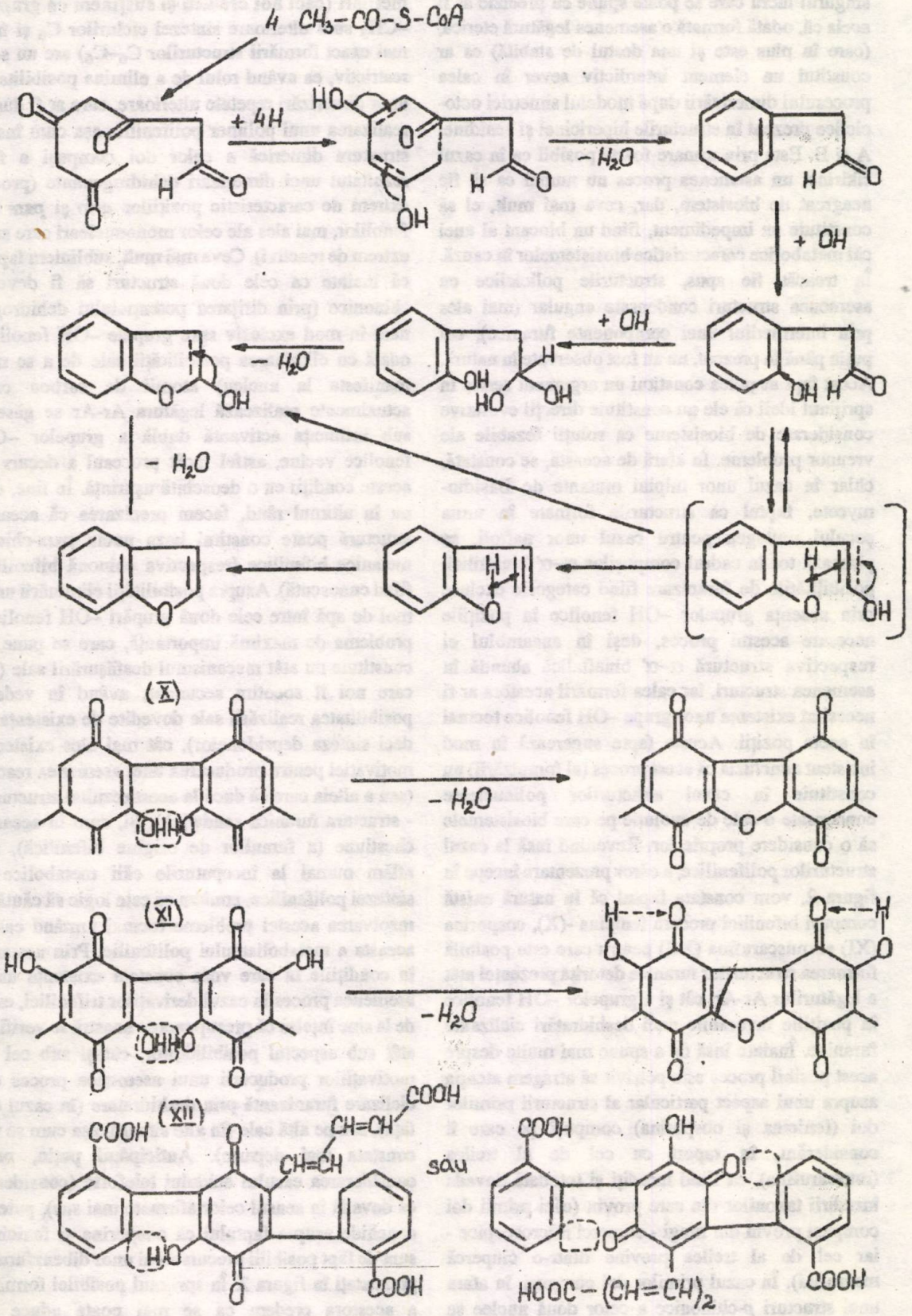

4 CH3-CO-S-CoA
+ 4H
- H2O
+ OH
+ OH
- H2O
- H2O
(X)
- H2O
(XI)
- H2O
(XII)
COOH
CH=CH
CH=CH
COOH
sau
COOH
OH
COOH
HOOC-(CH=CH)2

Fig. 2

justifica un eventual studiu. În privința sikirinei, singurul lucru care se poate spune cu precizie ar fi acela că, odată formată o asemenea legătură eterică, (care în plus este și una destul de stabilă) ea ar constitui un element interdictiv sever în calea procesului dimerizării după modelul simetriei octociclice prezent în structurile hipericinei și senidinei A și B. Este prin urmare foarte posibil ca în cazul sikirinei un asemenea proces nu numai ca să fie neagreat de biosistem, dar, ceva mai mult, el să constituie un impediment, fiind un blocant al unei căi metabolice caracteristice biosistemelor în cauză. În treacăt fie spus, structurile policiclice cu asemenea structuri condensate angular (mai ales prin intermediul unei componente furanice), cel puțin până în prezent, nu au fost observate în natură. Acest fapt ar putea constitui un argument serios în sprijinul ideii că ele nu constituie direcții evolutive considerate de biosisteme ca soluții fezabile ale vreunor probleme. În afară de aceasta, se constată, chiar în cazul unor tulpini mutante de Basidiomycete, faptul că structurile formate în urma șocului mutagen pentru cazul unor naftoli, se plasează tot în cadrul compușilor α–α' binaftilici, posibilitățile de furanizare fiind categoric excluse prin absența grupelor –OH fenolice în pozițiile necesare acestui proces, deși în ansamblul ei respectiva structură α–α' binaftalică abundă în asemenea structuri, iar calea formării acestora ar fi necesitat existența unor grupe –OH fenolice tocmai în acele poziții. Aceste fapte sugerează în mod insistent concluzia că acest proces (al furanizării) nu constituie în cazul structurilor polinucleare condensate o cale de evoluție pe care biosistemele să o considere proprie lor. Revenind însă la cazul structurilor polifenilice, a căror prezentare începe în figura 2, vom constata faptul că în natură există compuși bifenilici precum fenicina -(X), cosporina (XI) și muscarufina (XII) pentru care este posibilă formarea structurilor furanice datorită prezenței atât a legăturilor Ar-Ar' cât și a grupelor –OH fenolice în pozițiile favorabile unei deshidratări ciclizante furanice. Înainte însă de a spune mai multe despre acest posibil proces este potrivit să atragem atenția asupra unui aspect particular al structurii primilor doi (fenicina și oosporina) compuși pe care îi considerăm, în raport cu cel de al treilea (muscarufina), ca fiind înrudiți și totodată dovada înrudirii taxonilor din care provin (căci primii doi compuși provin din fungi - ciuperci microscopice - iar cel de al treilea provine dintr-o ciupercă macrofită). În cazul primilor doi compuși, în afara unei structuri *p*-chinonice a celor două nuclee se constată prezența în ambele poziții *para* (în raport cu atomii de carbon angajați în legătura Ar-Ar) a unor grupe $-CH_3$. Considerăm că prezența acestei metilări (căci noi credem și susținem că grupele $-CH_3$ sunt ulterioare sintezei ciclurilor C_6 și încă mai exact formării structurilor C_6–C_6) are un sens restrictiv, ea având rolul de a elimina posibilitatea unor dimerizări repetate ulterioare, care ar fi dus la realizarea unui polimer polifenilic, așa cum însăși structura dimerică a celor doi compuși a fost rezultatul unei dimerizări dehidrogenante (proces extrem de caracteristic pozițiilor *orto* și *para* ale fenolilor, mai ales ale celor mononucleari care sunt extrem de reactivi). Ceva mai mult, subliniem faptul că înainte ca cele două structuri să fi devenit chinonice (prin dirijarea potențialului dehidrogenant în mod exclusiv spre grupele –OH fenolice, odată cu eliminarea posibilității sale de a se mai manifesta la nucleu) atomii de carbon care actualmente realizează legătura Ar-Ar se găseau sub influența activantă dublă a grupelor –OH fenolice vecine, astfel încât procesul a decurs în aceste condiții cu o deosebită ușurință. În fine, dar nu în ultimul rând, facem precizarea că această structură poate constitui baza uneia *para*-chinometanice bifenilice (respectiva chinonă bifenilică fiind cunoscută). Asupra posibilității eliminării unui mol de apă între cele două grupări –OH fenolice, problema de maximă importanță, care se pune, o constituie nu atât mecanismul desfășurării sale (pe care noi îl socotim secundar, având în vedere posibilitatea realizării sale dovedite de existența și deci sinteza depsidonelor), cât mai ales existența motivației pentru producerea unei asemenea reacții (sau a alteia care să ducă la acest rezultat structural - structura furanică sandwich). Și, cum în această chestiune (a furanilor de origine bifenilică), ne aflăm numai la începuturile căii metabolice a sintezei polifenilice, credem că este logic să căutăm rezolvarea acestei probleme tocmai urmând calea aceasta a metabolismului polifenilic. Prin urmare, în condițiile în care vom constata existența unui asemenea proces în cazul derivaților trifenilici, este de la sine înțeles că presupunerea noastră se verifică atât sub aspectul posibilităților, cât și sub cel al motivațiilor producerii unui asemenea proces de ciclizare furanizantă prin deshidratare (în cazul de față), sau pe altă cale (în alte situații, așa cum se va constata mai departe). Anticipând puțin, prin considerarea cazului acidului teleforic (considerat ca dovadă în sensul celor afirmate mai sus), putem conchide asupra faptului că oosporina și fenicina sunt de fapt posibilii precursori ai unor dibenzfurani prezentați în figura 2. În sprijinul posibilei formări a acestora credem că se mai poate aduce și argumentul a ceea ce numim "legea distribuției armonioase a legăturilor duble". Conform acestei

reguli, structurile *p*-chinonice sunt, în cazul de față, favorabile fixării legăturilor duble pe cele două laturi ale structurii furanice, respectând, în felul acesta, distribuția naturală a legăturilor duble în cadrul structurii furanului. Asupra acestui fenomen se poate reveni în majoritatea situațiilor de furanizare ce vor fi prezentate mai jos. În fine, ultima structură prezentată în figura 2, muscarufina, face trecerea spre clasa precursorilor trifenilici ai furanilor sandwich. Compusul, în afară de a fi un derivat trifenilic, chinonic (cu structură chinonică mediană, așa cum sunt foarte mulți compuși naturali sintetizați de ciupercile microfite ca și de către cele macrofite) este totodată și un derivat tricarboxilic, fapt a cărui consecință rămâne destul de evidentă o aciditate foarte pronunțată. Dacă acest fapt va fi corelat cu existența toxinei faloidina în Amanita phalloides (un taxon al aceluiași gen), în care aciditatea se datorează policondensării unui aminoacid dicarboxilic (acidul glutamic), apare ca foarte probabilă concluzia că în cadrul aceluiași gen o anumită valoare a unui indice metabolic poate fi realizată prin recursul la căi metabolice foarte diverse. În cazul de față este vorba de metabolismul ternar (C, H, O) pentru A.muscaria și metabolismul cuaternar (C, H, O, N) pentru A.phalloides. Cu o referire specială la cea de a treia grupă COOH (primele două fiind cele de tipul acidului benzoic), am putea spune că suntem în fața unui caz de fosilă biochimică, întrucât această grupare carboxilică este amplasată la capătul unei serii de două legături duble, așa cum se întâmplă în cazul sintezei acizilor grași. Această structură constituie o dovadă a originii acetogeninice măcar a nucleului central dacă nu a tuturor celor trei. În orice caz structurile benzen-alchilice sunt deosebit de frecvente și în multe situații poziția grupelor OH de la nucleu și de la catenă se suprapune perfect modelului sintetic acetogeninic, așa cum am arătat în altă parte. Importantă pentru acest compus rămâne însă posibilitatea formării structurilor furanice de tip sandwich. De fapt, este vorba despre două asemenea posibilități, ambele însă decurgând printr-un mecanism de arilare dehidrogenantă, așa cum se observă în figura 2. O primă posibilitate presupune eliminarea atomului de H al grupei fenolice –OH a nucleului central și pe a atomului de H a nucleului benzenic vecin, din poziția adecvată. În urma acestui proces ar apare o singură structură furanică, având pe o latură un nucleu aromatic, iar pe cealaltă unul chinonic; cea de a doua posibilitate ar angaja ambele nuclee benzenice și, de asemenea, cei doi atomi de oxigen carbonilici ai sistemului chinonic și ar decurge prin eliminarea atomilor de H ai nucleelor aromatice (din pozițiile *meta* în raport cu carboxilii aromatici). Într-o asemenea situație, toate cele trei nuclee C_6 ar fi aromatice, unul dintre ciclurile furanice având, prin forța împrejurărilor, o latură pe care atomii de carbon ar fi angajați în legături duble exociclice (în raport cu ciclul furanic, evident). Dacă asupra acestor posibilități de reacție ar putea să apară anumite rezerve, credem că nu acesta ar fi cazul pentru compușii prezentați în figura 3, dedicată integral derivaților trifenilici.

Compușii din figura 3 sunt în ordinea prezentării lor, următorii: (XIII)-acidul teleforic (din Telephora, Hydnum ferrugineum, Polystictus versicolor și Lobaria retigera); (XIV)-atromentină (din Agaricus atromentosus); (XV)-acidul poliporic (din Polyporus rutilans și nidulans și din Stricta orgga maea); (XVI)-leucomelona (din Polyporus leucomelas); (XVII)-protoleucomelonul (din Polyporus leucomelas); (XVIII)-voluarisporina (din miceliul de Volucrispora aurantica); (XIX)-flebiarubronă (din Phlebia strigosozonata). După cum se poate constata prin examinarea structurii acidului teleforic, în condițiunile scindării legăturilor hidrolitice a celor două legături esterice prin care sunt realizate cele două structuri furanice, se va forma un derivat trifenilic, în molecula căruia va exista o substituire simetrică a inelului central. Acesta va fi un compus *p*-benzo-chinonic, de fapt un derivat 2,5 dihidroxilat și 3,6 difenilat (grupele fenilice având în pozițiile 3 și 4 grupe –OH fenolice). Asupra formării legăturilor eterice din structura acidului teleforic sunt posibile două presupuneri. Una ar fi cea conformă procesului de hidroliză, adică formarea legăturii eterice prin eliminarea apei între două grupări fenolice –OH. În această situație compusul inițial ar avea în cele două inele fenilice naturale grupe –OH fenolice în pozițiile 2, 4 și 5. O a doua posibilitate ar fi formarea dehidrogenativă a legăturii eterice prin eliminarea unui mol de hidrogen/ciclu furanic, între cele două grupe –OH ale nucleului central și cele două grupe fenilice laterale (evident atomii de H din pozițiile 6 ale celor două nuclee fenilice). Totuși, având în vedere structurile existente, ne referim la cele prezentate în figura 3 și, considerând și anumite argumente de ordin taxonomic, considerăm că formarea structurilor furanice decurge mai curând pe calea proceselor dehidrogenante. Principial, acestea pot să decurgă pe două căi, ambele deja prezentate și clar evidențiate în cazul compușilor (XIV), (XV), (XVI) și (XVII) pentru dehidrogenarea arilantă cu participarea grupei -OH fenolice și în cazul compușilor (XII) și (XVIII) pentru dehidrogenarea arilante cu participarea grupelor CO chinonice. Este de remarcat faptul că practicarea celui de al doilea mecanism în cazul în care se

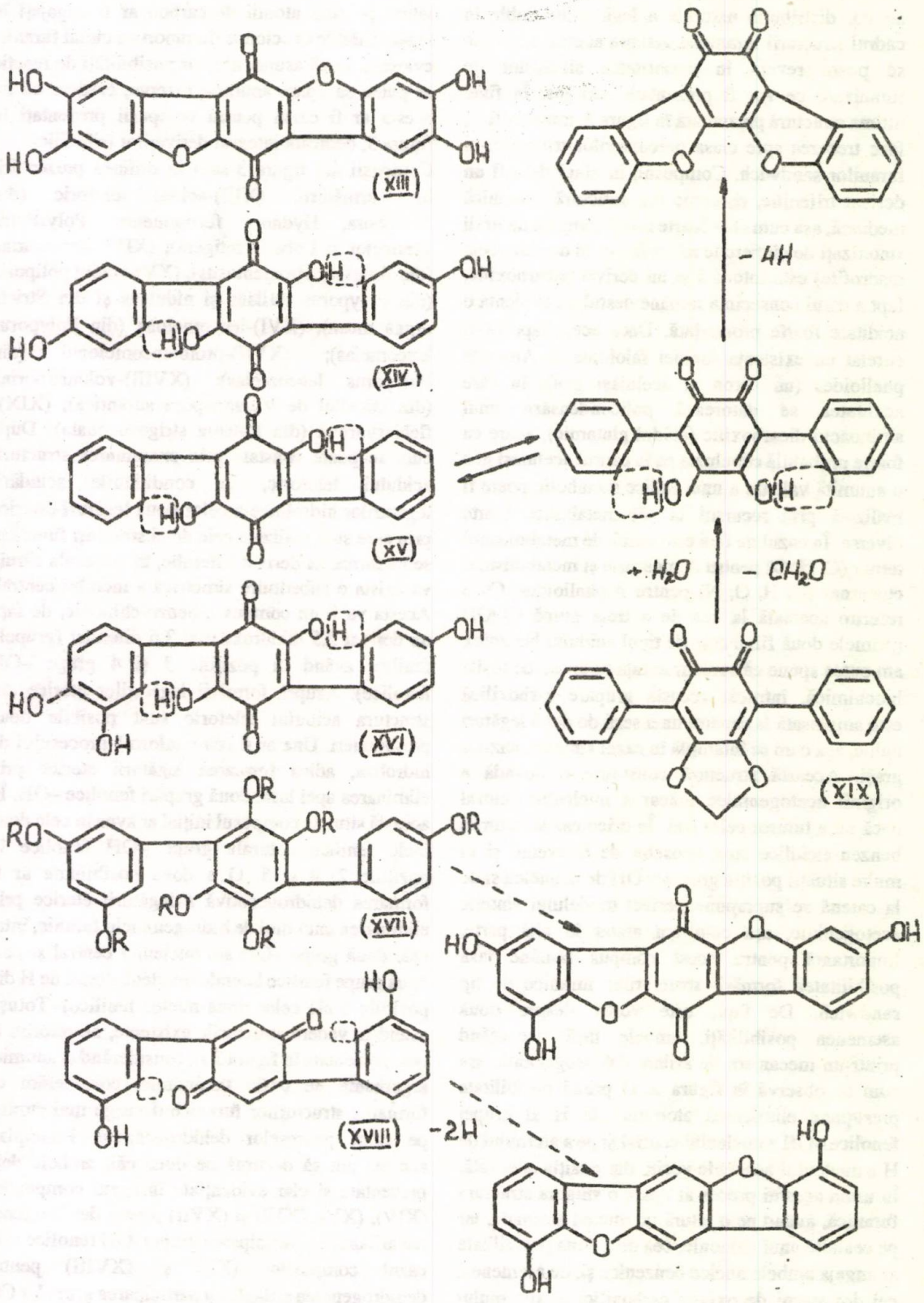

HO
HO
OH
OH
O
(XIII)
OH
HO
(XIV)
(XV)
HO
OH
(XVI)
RO
OR
(XVII)
HO
OH
(XVIII)
-2H
- 4H
+ H2O
- CH2O
(XIX)

Fig. 3

pornește de la derivați ai 2,5 dihidroxiparabenzo-chinonei ar duce la formarea unui compus care ar avea la nucleul C_6 central o structură benzenică *para*-dihidroxilică. Or, o asemenea structură ar deveni cu multă ușurință, prin oxidare, tot o structură chinonică, exact ca în cazul în care s-ar fi practicat primul mecanism. Acest fenomen nu ar face altceva decât să confirme mai sus menționata regulă a distribuirii armonioase a legăturilor duble ale structurilor furanice. Nu ar fi prima oară când se întâlnește o asemenea situație în care produsul de reacție se formează tocmai cu respectarea și consolidarea individualității chimice a structurilor componente. Se constată existența unui număr apreciabil de compuși trifenilici cu structură *p*-benzo-chinonică mediană, mulți dintre aceștia având la nucleul chinonic și structură 2,5-dihidroxilică. Deosebit de important este însă faptul că acest soi de acizi (căci în realitate acești compuși sunt acizi autentici) se găsesc în egală măsură în fungi, în ciuperci macrofite ca și în plante verzi (de fapt, în regnul vegetal de la treptele cele mai de jos până la cele de mai sus). Astfel, în cazul compusului (XIV), în timp ce sediul sintezei sale este un burete, sediul sintezei derivatului diesteric aurantina, în care grupele –OH din pozițiile 2 și 5 ale nucleului chinonic sunt esterificate cu acid benzoic, este o plantă superioară (Hydaum acerantiacum). Am putea spune că în cazul acestui diester benzoic sensul procesului esterificant este unul interdictiv pentru formarea compusului difuranic. Următorul compus, în ordinea scăderii gradului de hidroxilare al structurilor benzenice, acidul poliporic, se caracterizează și el prin prezența sa atât într-o ciupercă macrofită cât și într-o plantă verde și prezintă importanța de a fi izomera compusului format prin hidroliza (deformilantă) a compusului (XIX) flebiarubrona. Următorii doi compuși, remarcabili prin asimetria oxidrilării nucleelor laterale, sunt produși de unul și același taxon, Polyporus leucomelas. Ei sunt interesanți prin faptul că manifestă deosebiri de hidroxilare la nivelul grupării fenilice din partea stângă a nucleului central. Dacă se admite un model de sinteză comun pentru cei doi compuși (XVI) și (XVII), ar urma că gruparea fenolică –OH din poziția *para* a structurii fenilice stângi din compusul (XVI) și gruparea fenolică OH din poziția *meta* a structurii fenolice stângi din compusul (XVII) sunt cele care pot permite variații procesului de sinteză a scheletului pentahidroxitrifenilic. În formarea compusului (XVIII), se poate observa că toate grupările fenolice (în număr total de șapte) sunt derivatizate (notate în figura 3 cu –OR). Este vorba despre o esterificare (mai exact o acetilare). Acest fapt (acetilarea) face o trimitere expresă la un eventual mecanism acetogeninic al procesului de sinteză a scheletului trifenilic, pe această cale putând fi explicată abundența grupelor acetat angajate în formarea acestui foarte interesant poliester. Nu în ultimul rând, procesul acetilării poate fi considerat drept interdictiv pentru formarea structurii bifuranice, aceasta putând să aibă loc numai după eliminarea hidrolitică a grupelor acetil (și, evident, după ce se va fi produs și procedeul oxidativ al chinonizării). În orice caz, procesul acetilării este unul foarte timpuriu, căci el se produce înaintea chinonizării nucleului central pe care, în acest fel, o și interzice. În privința ultimului compus, flebiarubronă, este posibilă după eliminarea hidrolitică a CH_2O atât izomerizarea la compusul (XV), cât și difuranizarea angulară cu menținerea structurii ortochinonice a nucleului central, după cum este, de asemenea, posibilă aceeași difuranizare angulară cu menținerea structurii ciclo-formaldehidice, situație în care nucleul central va adopta o structură benzenică. În privința compusului (XVIII), formarea structurii trifenilo difuranice decurge după mecanismul deja prezentat în cazul muscarofinei.

M. Zamfir

Bibliografie

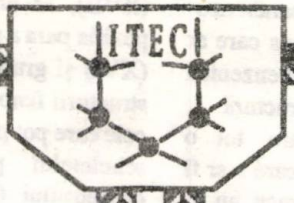
1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1112
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie Organică, II, (București), Ed. Didactică și Pedagogică, 1968, p. 899
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 9, 1995, p. 860
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 12, 1995, p. 1136
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 11, 1993, p. 1007

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.



Institutul de Tehnologie Chimică
ITEC – Brazi

organizează simpozionul:

"30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC - BRAZI"

26-27 septembrie 1996, Ploieşti

în două secţiuni:

1. Petrochimie şi chimie organică fină (Procese de prelucrare a hidrocarburilor; metode de analiză)
2. Poliolefine (sinteză; prelucrare; amestecuri şi compozite; stabilizare; metode de analiză)

Relaţii se pot obţine la :

ing. Elena Moldovan

Institutul de Tehnologie Chimică
ITEC – Brazi
Cod 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20

Chemical Technology Institute
ITEC – Brazi

organizes the following symposium:

"30 YEARS OF RESEARCH TO ITEC - BRAZI"

September 26-27, 1996, Ploieşti

in two sections:

1. Petrochemistry and fine organic chemistry (Hydrocarbon processing; analysis methods)
2. Poliolefines (synthesis; processing, blends and composites; stabilisation; analysis methods)

Please contact:

ing. Elena Moldovan

Chemical Technology Institute
ITEC – Brazi
Code 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI ÉS KÖNYVTÁR 1883 ORSZÁGOS

JOINT VENTURES :

OLTGROUP S.R.L.: PVC granule pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

Nou

PVC granule

Ambalaje COEx de 11 și 51 NOU

Ambalaje COEx pentru pesticide NOU

Profile din PVC pentru uși și ferestre NOU

Panouri din PVC pentru construcții NOU

Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

JASCO®

CALITATEA!
NU POŢI S-O TRECI CU PRIVIREA

Model V-530
Spectrofotometru UV/VIS

- SPECTROFOTOMETRU CU DUBLU FASCICOL
- DOMENIU SPECTRAL DE 190–1100 NM
- LĂŢIMEA FASCICOLULUI DE 2 NM
- VITEZA DE SCANARE, MAX. 4000 NM/SEC
- DOMENIU FOTOMETRIC DE LA -2 PÂNĂ LA +3 AU
- SOFTWARE PRIETENOS ŞI INTUITIV
- ANALIZĂ CANTITATIVĂ, CALIBRARE
- SCANARE ÎN TIMP, ANALIZĂ CINETICĂ
- SUPORT TERMOSTAT PENTRU CUVE
- ACCESORII DE REFLECTANŢĂ
- ECONOMIC

REPREZENTANŢĂ:

ABL&E INSTRUMENTS
Pf. 547, A-1011 WIEN, AUSTRIA
TEL: (00-43)-1-5862305, FAX: (00-43)-1-5869475

PRODUCĂTOR:

JAPAN SPECTROSCOPIC COMPANY
Sennin-cho 2-home, Hachioji, Tokyo, 193, Japan

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446

Mai 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (5) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

5 '96

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1948

JOINT VENTURES :

OLTGROUP S.R.L.: PVC granule pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

mai 1996
vol. 47, pag. 401-496
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (5) 401 - 496 (1996)
ISSN 0034-7752

5

COLEGIUL DE REDACŢIE:

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,
PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

C. CIUGUREANU	405-410	Sinteze de noi heterocicli din clasele 1,2,4-triazoli, 1,3,4-oxadiazoli şi 1,3,4-tiadiazoli
S. RADU şi G. BRĂTULESCU	411-415	Sinteza unor acizi 4-(fenilazo)fenoxiacetici cu proprietăţi fiziologic active prin condensarea 4-(fenilazo)- fenoxizilor de sodiu cu acidul monocloracetic
S. IFRIM	416-422	Cercetări privind purificarea monoetilenglicolului rezultat prin metanoliza polietilentereftalatului
DOINA CARAVANIEZ, SILVIA PICIOREANU şi D. VÎRTOSU	423-426	Studiu potenţiometric - enzimatic comparativ privind activitatea biologică a unor insecticide organofosforice
P. PETROV, R. VĂLCEANU, F.-I. VLAD şi S. MUREŞAN	427-430	Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil. II. Sinteze de O,O-dialchil-N,N-bis(β-cianoetil) amino-alcanfosfonat
V. DINOIU, D. FLORESCU şi CHIRIACA. STĂNESCU	431-434	Relaţia dintre structura chimică şi performanţele anticxidante şi stabilitatea termică ale unor dialchil (aril) ditiofosfaţi de zinc (Zn DTP)
I. CIOCĂZANU, VIORICA MELTZER şi F. POTMISCHIL	435-438	Studiul prin analiză termică a izomerilor "trans, sin, trans" şi "trans, anti, cis" tetradecahidroacridina
MARIA C. ILIUŢĂ, ORTANSA LANDAUER şi OLGA IULIAN	439-445	Echilibrul lichid-vapori în sisteme de electroliţi. I. Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori
G.I. RUSU, FELICIA IACOMI, EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI şi M. CRUCEANU	446-449	Influenţa fierului asupra proprietăţilor electrice ale zeoliţilor tip NaA
VIRGINIA COMAN, C. MĂRUŢOIU, G. MARCU şi ANAMARIA ROŞCA	450-454	Obţinerea şi caracterizarea silicagelului R modificat chimic. III. Silicagel R *n*-dodecil
DANIELA LAVRIC, V. LAVRIC, G. SOARE, O. MUNTEAN şi E. DANCIU	455-470	Schimbătoare de căldură cu aripioare. II. Dimensionare autoadaptivă
S. GOCAN, L. MUREŞAN şi GABRIELA CÎMPAN	471-475	Studiul optimizării separării unor compuşi din clasa alcaloizilor şi glicozidelor prin utilizarea developării automate multiple
SULTANA CIOLAC, E. ROMAN, MARIANA CĂLIN şi A. JIANU	476-479	Comportarea la coroziune a unor aliaje amorfe din sistemul Al-Mm-MT în mediu de acid azotic
RODICA MANDEAL	480-482	Managementul informaţiei în industrie
A. DICULESCU	483-486	Activităţi neinterzise prin Convenţie : I. Regimul instalaţiilor de producţie chimică organică
		SCURTE COMUNICĂRI
N. IUTEŞ -PETRESCU, A. PLATON şi TEODORA IUTEŞ-PETRESCU	487-488	Comportarea reologică a rezidiului de cracare catalitică în timpul cocsării

• Anunţuri 415, 426, 449 • Biotehnologie 489 • Cronică 421, 496 • Recenzii 475, 479 •

CONTENTS

C. CIUGUREANU
Synthesis of New Heterocycles of the 1,2,4-Triazoles, 1,3,4-Oxadiazoles and 1,3,4-Thiadiazoles 405
S. RADU, G. BRĂTULESCU
Synthesis of Some 4-(Phenylazo)Phenoxyacetic Acids, Having Active Physiological Properties, by 4-(Phenylazo) Sodium Phenoxides with Monochloroacetic Acid 411
S. IFRIM
Research on the Purification of the Monoethylene Glycol Obtained by Polyethylene Terephthalate Metanolysis 416
DOINA CARAVANIEZ, SILVIA PICIOREANU, D. VÎRTOSU
A Comparative Potentiometric-Enzymatic Study on the Biological Activity of Some Organophosphoric Insecticides 423
P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREŞAN
Organophosphoric Compounds Having β-Cyanoethyl-Type Structural Elements. 427
II. O,O-Dialkyl-N,N-bis(β-Cyanoethyl)Amino-Alkanephosphonate Synthesis
V. DINOIU, D. FLORESCU, C. STĂNESCU
The Relationship between the Chemical Structure and the Antioxidant Performances and the Thermal Stability of Some Zinc Dialkyl (Aryl) Dithiophosphates (ZnDTP) 431
I. CIOCĂZANU, VIORICA MELTZER, F. POTMISCHIL
A Thermal Analysis Study upon the Trans-, Sin-, Trans and Trans-, Anti-, Cis- Isomers of Tetradecahydroacridine 435
MARIA ILIUȚĂ, ORTANSA LANDAUER, OLGA IULIAN
Liquid-Vapour Equilibrium in Electrolyte Systems. 439
I. Dissolved Salt Effect upon the Liquid-Vapour Equilibrium
G.I. RUSU, FELICIA IACOMI, EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU
Fe^{3+} Influence upon the NA Zeolites Electrical Properties 446
VIRGINIA COMAN, C. MĂRUȚOIU, G. MARCU, ANAMARIA ROȘCA
Production and Characterization of the Chemically Modified R-Silicagel. III. *n*-Dodecyl-R Silicagel 450
DANIELA LAVRIC, V. LAVRIC, G. SOARE, O. MUNTEANU, E. DANCIU
Heat Exchangers with Fins. II. Self-Adapting Sizing 455
S. GOCAN, L. MUREŞAN, G. CÂMPAN
A Study on the Optimization of the Separation of Some Compounds in the Alkaloids and Glicosides Class, by Using Automatic Multiple Development 471
SULTANA CIOLAC, A. ROMAN, M. CĂLIN, A. JIANU
Corrosion Behaviour of Some Amorphous Alloys in the Al-*Mn-MT* System in Nitric Acid Medium 476
RODICA MANDEAL
Information Management in Industry 480
A. DICULESCU
Activities Which are not Banned by the Convention: 1. The Organic Chemistry Production Plants Regime 483
SHORT COMMUNICATION
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Rheological Behaviour of the Catalytic Cracking Residue during Coking 487

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. CIUGUREANU
Synthèses de nouveaux hétérocycles des classes 1,2,4-triazoles, 1,3,4-oxadiazoles et 1,3,4-thiadiazoles 405
S. RADU, G. BRĂTULESCU
La synthèse des quelques acides 4-(phénylazo)phénoxy acétique à propriétés physiologiques actives par la condensation 4-(phénylazo)phénoxydes de sodium à acide monochloracétique 411
S. IFRIM
Études concernant la purification du monoéthylglycol résulté par la méthanolyse du polyéthylène téréphtalate 416
DOINA CARAVANIEZ, SILVIA PICIOREANU, D. VÎRTOSU
Étude potentiométrique-enzymatique comparative concernant l'activité biologique des quelques insecticides organophosphoriques 423
P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREŞAN
Composés organophosphoriques à éléments structurals de type β-cianoéthyl. II. Synthèses de O,O-dialkyl-N,N-bis-(β-cianoéthyl)amino alkanophosphonate 427

V. DINOIU, D. FLORESCU, C. STĂNESCU
La relation entre la structure chimique et les performances antioxydants et la stabilité thermique des quelques dialkyl (aryle) dithiophosphates de zinc (Zn DTP) 431
I. CIOCĂZANU, V. MELTZER, F. POTMISCHIL
L'étude par l'analise thermique des isomères "trans, cis, trans" et "trans, anti, trans" tétradecahydroacridine 435
MARIA ILIUȚĂ, ORTANSA LANDAUER, OLGA IULIAN
L'équilibre liquide-vapeurs dans les systèmes d'électrolytes. I. L'effet du sel dissivé sur l'équilibre liquid-vapeurs 439
G.I. RUSU, FELICIA IACOMI, EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU
L'influence du fer sur les propriétés électriques des zéolites de type NaA 446
VIRGINIA COMAN, CMĂRUȚOIU, G. MARCU, ANAMARIA ROȘCA
L'obtention et la charactérisation du silicagel R modifié chimique. III. Silicagel R *n*-dodécyl 450
DANIELA LAVRIC, V. LAVRIC, G. SOARE, O. MUNTEANU, E. DANCIU
Échangeurs de chaleur à ailettes. II. Calcul des dimensions autoadaptif 455
S. GOCAN, L. MUREȘAN, G. CÂMPAN
L'étude de l'optimisation de la séparation des quelques composés de la classe des alcaloides et des glycosides, par l'utilisation du développement automatique multiple 471
SULTANA CIOLAC, A. ROMAN, M. CĂLIN, A. JIANU
Le comportement à la corrosion des quelques alliages amorphes dans le système Al-*Mn-MT* dans un médium d'acide acetique 476
RODICA MANDEAL
Le management de l'information dans l'industrie 480
A. DICULESCU
Activités normalisées par la Convention: 1. Le régim des instalations de production chimique organique 483
COURTES COMMUNICATIONS
N. IUTEȘ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEȘ-PETRESCU
Le comportement rhéologique du résidu de craquage catalytique pendant la cokéfaction 487

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. CIUGUREANU
Synthesen von neuen Heterocyclen der Klassen 1,2,4-Triazole, 1,3,4-Oxadiazole und 1,3,4-Thiazole 405
S. RADU, G. BRĂTULESCU
Synthese von 4-(phenylazo)phenoxyessigsäuren mit wirksamen physiologischen Eigenschaften unter Kondensation von 4-(phenylazo)Natriumphenoxyden mit Monochloressigsäure 411
S. IPRIM
Untersuchungen zur Reinigung des in der Methanolyse des Polyäthylenterephtalats angefallenen Monoäthylenglykols 416
DOINA CARAVANIEZ, SILVIA PICIOREANU, D. VÎRTOSU
Potentiometrisch-enzymatische Vergleichsstudie zur biologischen Tätigkeit von organophosphorischen Insektiziden 423
P. PETROV, R. VÂLCEANU, F.I. VLAD, S. MUREȘAN
Organophosphorische Verbindungen mit b-cyanoäthylartigen Aufbauelementen. II. Synthesen von O,O-Dialkyl-N,N-bis(b-cyanoäthyl)aminoalkanphosphonat 427
V. DINOIU, D. FLORESCU, C. STĂNESCU
Verhältnis zwischen der chemischen Struktur und den Antioxydanseleistungen und der Wärmebeständigkeit von Dialkyl(aryl)Zinkdithiophosphaten (Zn DTP) 431
I. CIOCĂZANU, V. MELTZER, F. POTMISCHIL
Thermoanalytische Studie deeisomere von "trans, cis, trans"- und "trans, anti, cis"- Tetradecahydroakridin 435
MARIA ILIUȚĂ, ORTANSA LANDAUER, OLGA IULIAN
Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht in den Elektrolytsystemen. I. Auswirkung des gelösten Salzes auf das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht 439
G.I. RUSU, FELICIA IACOMI, EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU
Einfluss von Eisen auf die elektrischen Eigenschaften von Zeolythen der Type NaA 446
VIRGINIA COMAN, CMĂRUȚOIU, G. MARCU, ANAMARIA ROȘCA
Gewinnung und Charakterisierung des chemisch modifizierten Silikagels R. III. Silikagel R *n*-dodecyl 450
DANIELA LAVRIC, V. LAVRIC, G. SOARE, O. MUNTEANU, E. DANCIU
Wärmeaustauscher mit Rippen. II. Selbstanpassungsfähige Bemessung 455

S. GOCAN, L. MUREŞAN, G. CÂMPAN
Studie zur Optimierung der Auftrennung von Verbindungen aus der Klasse von Alkaloiden und Glukoziden unter Verwendung der selbsttätigen vielfachen Entwicklung 471
SULTANA CIOLAC, A. ROMAN, M. CĂLIN, A. JIANU
Korrosionverhalten von amorphen Legierungen des Systems Al-*Mm-MT* in der Salpetersäure 476
RODICA MANDEAL
Informationsmanagement in der Industrie 480
A. DICULESCU
Durch das Abkommen unverbotene Tätigkeiten: 1. Betriebszustand der Produktionsanlagen organischer Chemie 483
KURZE MITTEILUNGEN
N. IUTEŞ-PETRESCU, A. PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU
Rheologisches Verhalten des Rückstands der katalytschen Verkrackung während der Verkokung 487

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. ЧЬУГУРЕАНУ
Синтезы новых гетероциклов из классов 1,2,4-триазолов, 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов 405
С. РАДУ, Г. БРЭТУЛЕСКУ
Синтез нескольких 4-(фенилазо)фенокси уксусных кислот с физиологическими активными характеристиками при конденсировании 4-(фенилазо)фенокисей натрия с монохлоруксусной кислотой 411
С. ИФРИМ
Исследования относительно очистки моноэтиленгликоля полученный при метанолизе полиэтилен-терефталата 416
ДОЙНА КАРАВАНИЕЗ, СЙЛЬВИЯ ПИЧЙОРЕАНУ, Д. ВЫРТОСУ
Энзиматический-потенциометрический этюд относительно биологической активности нескольких органофосфорных инсектисидов 423
П. ПЕТРОВ, Р. ВЫЛЧЕАНУ, Ф. ВЛАД, С. МУРЕШАН
Органофосфорные комплексы с структурными элементами типа β-цианоэтила. II. Синтезы о,о-диалкил-N,N-бис(β-цианоэтил)амино-алканфосфоната 427
В. ДИНОЮ, Д. ФЛОРЕСКУ, К. СТЭНЕСКУ
Зависимость между химической структурой, антиокисными качествами и термической стойкостью нескольких диалкил (арил) дитиофосфатов цинка (ZnDTP) 431
И. ЧЬЁКЭВАН, ВИОРИКА МЕЛЬЦЕР, Ф. ПОСМИШИЛ
Исследование путём термического анализа изомеров "транс, син, транс" и "транс, анти, цис" тетрадекагидроакридина 435
МАРИЯ ИЛИУЦЭ, ОРТАНСА ЛАНДАУЕР, ОЛЬГА ЙУЛИАН
Равновесие жидкость-пары в системах электролитов. III. Эффект расторённой соли на равновесии жидкость-пары 439
Г. РУСУ, ФЕЛИЧЬЯ ИАКОМИ, ЕВЕЛИН ПОПОВИЧЬЙ, АУРЕЛИЯ ВАСИЛЕ, МАРИЯ АЛЕКСАНДРОАИЕ
Влияние железа на электрических характеристиках изолитов типа NaA 446
ВИРДЖИНИЯ КОМАН, К. МЭРУЦОЮ, Г. МАРКУ, АНА-МАРИЯ РОШКА
Получение и характеризование силикагеля R-химический модифицированный. III. Силикагель - R-*n*-додецил 450
ДАНИЕЛА ЛАВРИК, В. ЛАВРИК, Г. СОАРЕ, О. МУНТЕАН, Е. ДАНЧЬЮ
Теплообменники с ионастами. II. Автоприспособление определение размеров 455
С. ГОКАН, Л. МУРЕШАН, ГАБРИЕЛА КЫМПАН
Исследование оптимизации отделения нескольких соединений класса алкалоидов и гликозидов, путём использования сложного автопроявления 471
СУЛЬТАНА ЧЬЁЛАК, Е. РОМАН, МАРИЯНА КЭЛИН, А. ЖИЯНУ
Поведение ржи коровки нескольких аморфных сплавов в системе Al-*Mm-MT*, в среде азотной кислоты 476
РОДИКА МАНДЕАЛ
Менаджмент информации в промышленности 480
А. ДИКУЛЕСКУ
Незапрещённые активности соглашением: 1. Режим установок органического химического производства 483
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
Н. ЮНЕШ-ПЕТРЕСКУ, А. ПЛАТОН, ТЕОДОРА ЮНЕШ-ПЕТРЕСКУ
Реологическое поведение каталистического крекинга-остатка при коксовании 487

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

CONSTANTIN CIUGUREANU

Sinteze de noi heterocicli din clasele 1,2,4-triazoli, 1,3,4-oxadiazoli şi 1,3,4-tiadiazoli

C.Z.: 547.792.7/.787.2/.789.5

18 new substances containing in their molecule, besides the 1,2,4-triazole heterocycle, some other bioactive atom groups, were synthetized by various methods. Some of these contain the acyl-thiosemicarbazide or acyl-semicarbazide groups, while others contain one of the 1,2,4- triazole, 1,3,4-tridiazole or 1,3,4-oxadiazole heterocycles. The new compounds structure is confirmed by the chemical and spectrophotometrical analysis.

Carbohidrazidele se pretează la reacţii cu o serie de reactanţi, prin care se formează heterocicluri de tipul triazolilor, tiadiazolilor şi oxadiazolilor [1].

Substanţele, care conţin în moleculă aceşti heterocicli, sunt importante atât din punct de vedere chimic, cât şi din punct de vedere al proprietăţilor farmacodinamice. Mulţi derivaţi de triazoli, tiadiazoli şi oxadiazoli manifestă activitate analgetică, antidepresivă, anticonvulsivă, bactericidă [2] şi citostatică [3].

Continuând cercetările privind reacţiile cu închidere de ciclu [4-7], în această lucrare este prezentată sinteza unor compuşi care conţin în moleculă două heterocicluri, unul de 1,2,4-triazol substituit, iar celălalt fie de 1,2,4-triazol, fie de 1,3,4-oxadiazol, fie de 1,3,4-tiadiazol.

Partea experimentală

Temperaturile de topire au fost determinate cu un aparat Boetius. Rezultatele analizei chimice, spectrale IR şi punctele de topire, sunt consemnate în tabelul 1.

Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat Unicam SP 200, prin tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Spectrele ^1H nmr au fost înregistrate la temperatura camerei, în deuteriocloroform, folosind drept standard TMS. Rezultatele analizei spectrale ^1H nmr sunt consemnate în tabelul 2.

Analizele chimică şi spectrală confirmă structurile substanţelor sintetizate.

4-Fenil-5-mercapto-1,2,4-triazolii-3-substituiţi, compuşii 1-3 din schema 1 au fost obţinuţi prin ciclizarea, în mediu bazic, a aciltiosemicarbazidelor corespunzătoare [4].

4-Fenil-3-substituiţi-1,2,4-triazolil-5-(S)-tioacetaţii de etil, compuşii 4-6 din schema 1 au fost sintetizaţi prin reacţia compuşilor 1-3 cu bromacetat de etil [9].

Reacţia A

Un mmol din esterii 4-6 se amestecă cu 100 ml alcool etilic. Se încălzeşte amestecul şi se agită 15-20 min, după care se adaugă 2 mmoli hidrat de hidrazină (80% soluţie apoasă). Se refluxează pe baia de apă 4-5 h. Se îndepărtează, prin evaporare, cea mai mare parte din alcoolul etilic. Din produsul rămas, precipită la rece 4-fenil-1,2,4-triazolil-5-(S)-tioacetil hidrazidele 7-9 (3-substituit). Sunt substanţe cristalizate, solubile în alcool etilic la cald şi în dimetilformamidă.

Reacţia B

Un mmol din hidrazidele 7-9 se dizolvă, la cald, în 150 ml alcool etilic. Se adaugă un mmol hidroxid de potasiu şi un mmol de sulfură de carbon. Se refluxează pe baia de apă, timp de 30-32 h. Se îndepărtează apoi, prin evaporare, cea mai mare parte din alcool. Reziduul se neutralizează cu acid acetic

Dr.chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi, Facultatea de Chimie

după care, faza organică se extrage cu cloroform şi se usucă pe sulfat de sodiu.

5-[4'-fenil-1',2',4'-triazolil-5'-(S)-tiometilen-3'-substituit]-1,3,4-oxadiazolil-2-tiolii compuşi 10-12 în schema 1, sunt substanţe cristalizate, albe, solubile în acetat de etil şi dimetilformamidă.

Reacţia C

Un mmol din hidrazidele 7-9 dizolvate în 100 ml alcool se refluxează pe baie de apă, timp de 1-1,5 h, în prezenţa a 1,1 mmoli de izotiocianat de fenil. Se îndepărtează cea mai mare parte a alcoolului şi, la rece, separă cantitativ 1-[4'-fenil-3-substituit-1',2',4'-triazolil-5'-(S)-tioacetil]-4-fenil-tiosemicarbazidele, notate cu 13-15 (schema 2), substanţe albe, cristalizate, solubile în acetonă la cald şi în dimetilformamidă.

Reacţia D

Procedând similar cazului C, prin utilizarea izocianatului de fenil, s-au obţinut 1-[4'-fenil-1', 2', 4'-triazolil-5'-(S)-tioacetil-3'-substituit]-4-fenil-semicarbazidele, notate 25-27 (schema 2), substanţe albe cristaline.

Reacţia E

Tiosemicarbazidele 13-15 (un mmol) sunt tratate, la temperatura camerei, cu 40 ml soluţie 2 n hidroxid de sodiu. Se agită timp de 1,5-2 h. Se acidulează cu soluţie 10% acid clorhidric. Se filtrează, se spală cu multă apă. Se obţin, astfel, 3-[4'-fenil-1', 2', 4'-triazolil-5'-(S)-tiometilen-3'-substituit]-4-fenil-1,2,4-triazol-5-tion, notate 16-18, substanţe cristaline, alb-gălbui, solubile în dimetilformamidă şi alcooli, la cald.

Reacţia F

Un mmol din triazolil-tioacetil-tiosemicarbazidele 13-15 se dizolvă în 100 ml etanol saturat în prealabil cu acid clorhidric gazos. Se încălzeşte uşor, timp de 15 min. Pe durata încălzirii se continuă introducerea acidului clorhidric în masa de reacţie. După îndepărtarea unei părţi din alcool, reziduul se neutralizează cu soluţie de carbonat de sodiu. Precipitatul se spală cu multă apă, apoi cu acetonă la cald.

5-[4'-fenil-1',2',4'-triazolil-5'-(S)-tiometilen-3'-substituit]-1,3,4-tiadiazoli-2-fenilamino, notate 19-21, sunt cristaline, solubile în dimetilformamidă, dimetilsulfoxid.

Reacţia G

Un mmol din tiosemicarbazidele 13-15 se agită timp de 4 h cu 6 mmoli de iodură de metil. Reziduul, rămas după îndepărtarea prin evaporare a excesului de iodură de metil, se dizolvă în 30 ml soluţie alcoolică 2 n hidroxid de sodiu. Totul se agită la 50°C timp de 3-4 h, după care se elimină alcoolul prin evaporare, iar din reziduu, prin adăugare sub agitare a 50-70 ml apă, separă 5-[4'-fenil-1',2',4'-triazolil-5'-(S)-tiometilen-3'-substituit]-1,3,4-oxadiazolii-2-fenilamino, notaţi 22-24, substanţe albe, cristaline.

Randamentul variază între 48% şi 53%.

Reacţia H

Un mmol din semicarbazidele 25-27 se refluxează timp de 1,5 h în prezenţa a 8 mmoli de clorură de tionil şi a 100 ml cloroform.

Se evaporă excesul de clorură de tionil şi se neutralizează produsul rămas cu 30-35 ml soluţie saturată de bicarbonat de sodiu. Triazolil-oxadiazolii 22-24 se extrag în cloroform şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Prin evaporarea cloroformului se obţin, cu randament bun (tabelul 1), produse identice cu cele obţinute prin reacţia G.

Tabelul 1

DATE ANALITICE PENTRU PRODUŞII 7-27

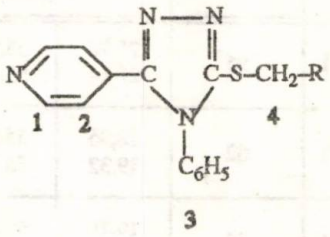
Nr.	Formula Masa moleculară	P_t, °C	Randament, %	N	C	H	IR ν_{max}, cm^{-1}
				calculat/găsit, %			
7.	$C_{23}H_{21}N_7O_1S_2$ 475	181-183	95	20,63 20,97	58,10 58,51	4,42 4,75	3410; 1640; 1184; 660
8.	$C_{16}H_{14}Cl_1N_5O_2S_1$ 375,5	178	94	18,64 18,98	51,13 51,50	3,72 4,15	3370; 1650; 725; 675

(tabelul 1, continuare)

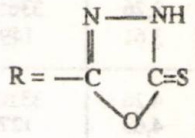
Nr.	Formula Masa moleculară	P_t, °C	Randament, %	N	C	H	IR ν_{max}, cm^{-1}
				calculat/găsit, %			
9.	$C_{15}H_{14}N_6O_1S_1$ 326	190-191	95	25,76 26,14	55,21 55,60	4,29 4,70	3380; 1645; 1355; 650
10.	$C_{24}H_{19}N_7O_1S_3$ 517	174-175	62	18,95 19,32	55,70 56,17	3,67 4,21	3360; 2945; 1485; 675
11.	$C_{17}H_{12}Cl_1N_5O_2S_2$ 417,5	132-134	54	16,76 17,18	48,86 49,27	2,87 3,28	3375; 1490; 725; 670
12.	$C_{16}H_{12}N_6O_1S_2$ 368	141-142	59	22,82 23,25	52,17 52,60	3,26 3,61	3365; 2930; 1495; 650
13.	$C_{30}H_{26}N_8O_1S_3$ 610	190-192	97	18,36 18,72	59,01 62,90	4,26 4,63	3310; 1670; 1275; 650
14.	$C_{23}H_{19}Cl_1N_6O_2S_2$ 510,5	168	95	16,45 16,82	54,40 54,78	3,72 4,09	3275; 1665; 1250; 655
15.	$C_{22}H_{19}N_7O_1S_2$ 461	153-154	98	21,25 21,62	57,26 57,65	4,12 4,47	3285; 1670; 1250; 670
16.	$C_{30}H_{24}N_8S_3$ 592	198-201	85	18,92 19,23	60,81 61,23	4,05 4,42	3330; 2940; 1490; 1183; 655
17.	$C_{23}H_{17}Cl_1N_6O_1S_2$ 492,5	217-219	87	17,05 17,37	56,04 56,39	3.45 3,82	3285; 2925; 1495; 725; 655
18.	$C_{22}H_{17}N_7S_2$ 443	189-192	80	22,12 22,40	59,59 59,93	3,83 4,16	3335; 2920; 1490; 1350; 670
19.	$C_{30}H_{24}N_8S_3$ 592	222-224	75	18,92 19,31	60,81 61,27	4,05 4,46	3050; 1550; 1183; 670
20.	$C_{23}H_{17}Cl_1N_6O_1S_2$ 492,5	217-219	78	17,05 17,35	56,04 56,45	3,45 3,80	2940; 1530; 1490; 665
21.	$C_{22}H_{17}N_7S_2$ 443	195-196	81	22,12 22,45	59,59 59,88	3,83 4,20	2970; 1590; 1440; 670
22.	$C_{30}H_{24}N_8O_1S_2$ 576	189	53	19,44 19,72	62,50 62,88	4,16 4,43	3240; 1500; 1205; 670
23.	$C_{23}H_{17}Cl_1N_6O_2S_1$ 476,5	195-197	62	17,62 17,95	57,92 58,31	3,56 3,91	3200; 1495; 680; 665
24.	$C_{22}H_{17}N_7O_1S_1$ 427	178-179	56	22,95 23,32	61,82 62,13	3,98 4,29	3350; 1480; 1355; 670
25.	$C_{30}H_{26}N_8O_2S_2$ 594	182	91	18,85 19,17	60,60 60,92	4,37 4,79	3390; 3240; 1640; 1180; 650
26.	$C_{23}H_{19}Cl_1N_6O_3S_1$ 494,5	163-164	87	16,98 17,29	55,81 56,13	3,84 4,17	3370; 3250; 1650; 730; 655
27.	$C_{22}H_{19}N_7O_2S_1$ 445	179	90	22,02 22,39	59,32 59,70	4,26 4,59	3395; 3250; 1655; 1355; 670

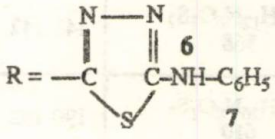
Tabelul 2

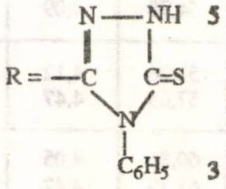
ANALIZA SPECTRALĂ ^{1}H NMR (δ, ppm), PENTRU COMPUȘII 10, 18, 21 ȘI 24

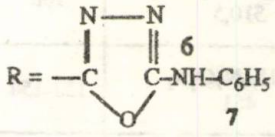


3

10. 

21. 

18. 

24. 

Nr.	H-1 (2H)	H-2 (2H)	H-3 (5H, 10H)	H-4 (2H)	H-5 (1H)	H-6 (1H)	H-7 (5H)
10	8,60	7,40	7,45-7,65	3,55	10,00	–	–
18.	8,60	7,40	7,45-7,71	3,60	2,00	–	–
21.	8,60	7,40	7,45-7,65	3,65	–	2,50	7,12-7,31
24.	8,60	7,40	7,45-7,65	3,55	–	2,00	7,10-7,40

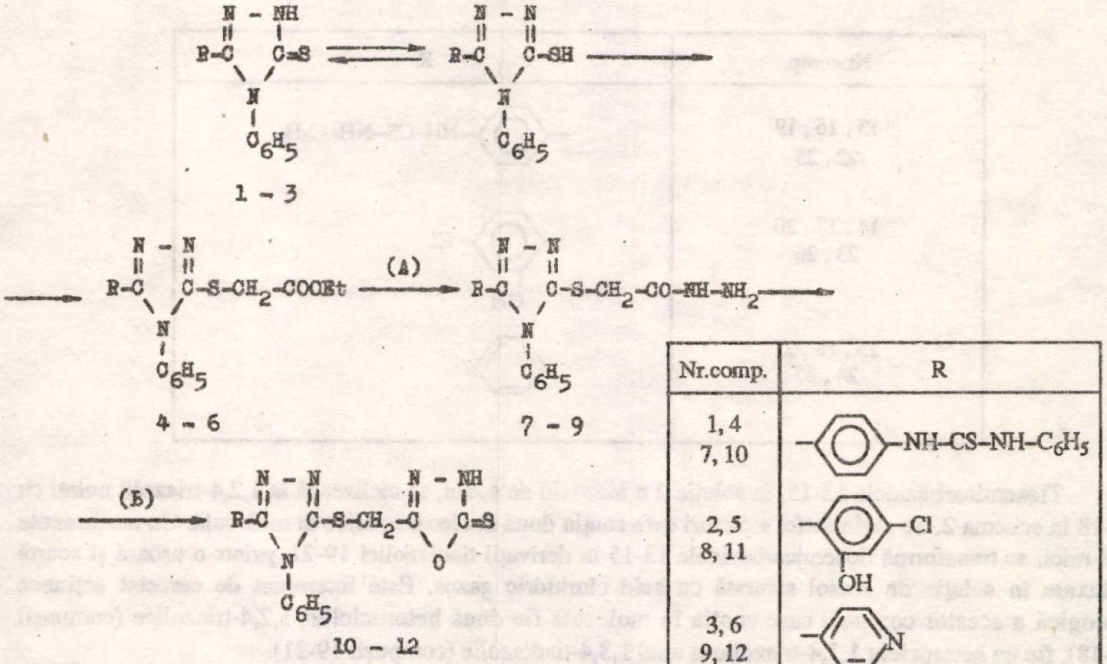
Rezultate și discuții

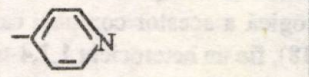
Reactanții utilizați în sintezele prezentate în acest articol sunt preparați în laborator, conform indicațiilor din literatură. Derivații de triazol 1-3 sunt obținuți prin ciclizarea în mediu bazic a aciltiosemicarbazidelor corespunzătoare [4,6]. Exploatând tantomeria tiontiol a compușilor 1-3, s-au preparat esterii triazolil-mercaptoacetici 4-6, prin tratarea, în mediu bazic, a substanțelor 1-3 cu cloracetat de etil [8,9]. Carbohidrazidele 7-9 au fost obținute cu randamente bune, prin reacția esterilor 4-6 cu hidrat de hidrazină [10,11].

Sunt cunoscute multe metode pentru realizarea închiderilor de ciclu plecând de la derivați de hidrazidă [12-14].

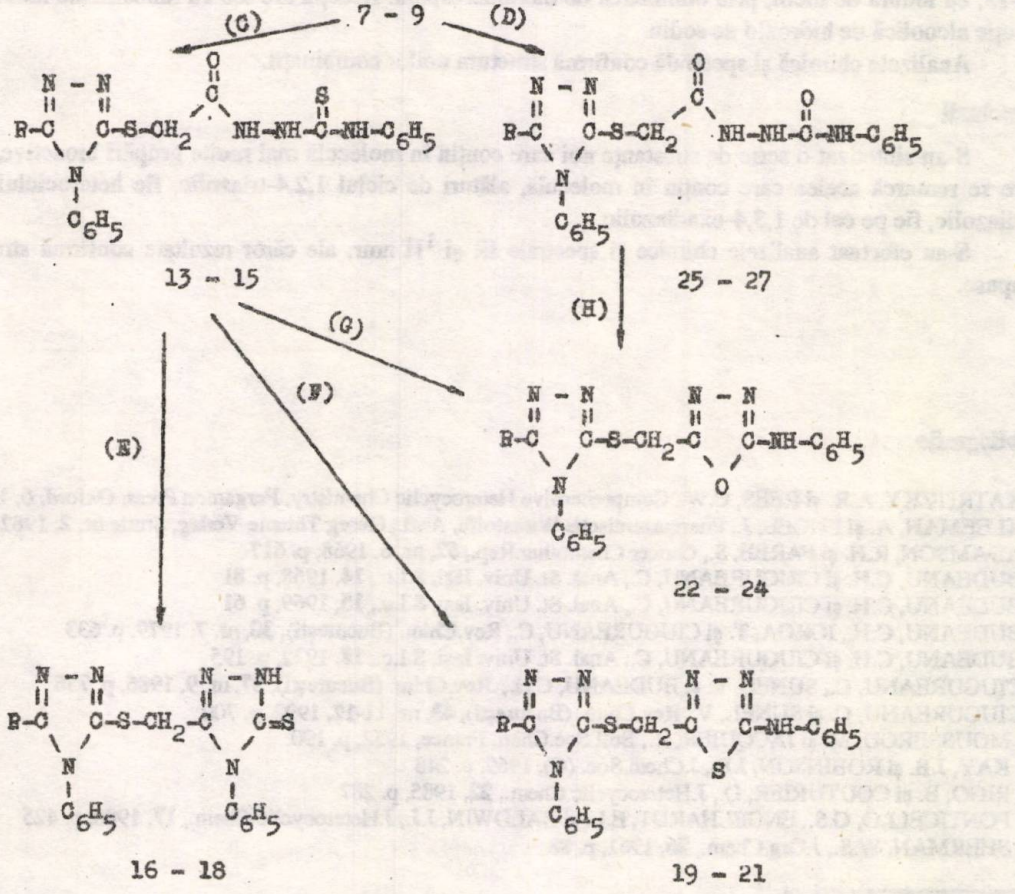
Derivații hidrazidici 7-9 au fost transformați direct în oxadiazolii substituiți 10-12, prin reacția cu sulfură de carbon în prezența hidroxidului de sodiu. Reacția este lentă (schema 1, reacția B).

Mai eficientă, atât sub aspectul randamentului cât și al vitezei, este reacția de închidere de ciclu a unor tiosemicarbazide 13-15 și a unor semicarbazide 19-21, obținute prin reacția compușilor 4-6 cu izotiocianați, respectiv izocianați (schema 2).

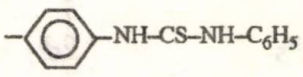
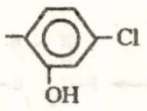


Nr.comp.	R
1, 4 7, 10	
2, 5 8, 11	
3, 6 9, 12	

Schema 1



Schema 2

Nr.comp.	R
13 , 16 , 19 22 , 25	
14 , 17 , 20 23 , 26	
15 , 18 , 21 24 , 27	

Tiosemicarbazidele 13-15, în soluţie 2 n hidroxid de sodiu, se ciclizează la 1,2,4-triazolii notaţi cu 16-18 în schema 2. Se obţin astfel structuri care conţin două nuclee triazolice în moleculă. Cu randamente mai mici, se transformă tiosemicarbazidele 13-15 în derivaţii tiadiazolici 19-21, printr-o uşoară şi scurtă refluxare în soluţie de etanol saturată cu acid clorhidric gazos. Este interesant de cercetat acţiunea biologică a acestor compuşi care conţin în moleculă fie două heterocicluri 1,2,4-triazolice (compuşii 16-18), fie un heterociclu 1,2,4-triazolic şi unul 1,3,4-tiadiazolic (compuşii 19-21).

Gruparea semicarbazidică din compuşii 25-27 se ciclizează cu randamente bune, la nucleul oxadiazolic din compuşii 22-24.

Aceiaşi derivaţi triazolil-oxadiazolici 22-24 se obţin din reacţia triazolil-tiosemicarbazidelor 13-15, cu iodură de metil, prin eliminarea de metilmercaptan. Reacţia are loc cu randamente mai mici în soluţie alcoolică de hidroxid de sodiu.

Analizele chimică şi spectrală confirmă structura noilor combinaţii.

Concluzii

S-au sintetizat o serie de substanţe noi care conţin în moleculă mai multe grupări bioactive, dintre care se remarcă acelea care conţin în moleculă, alături de ciclul 1,2,4-triazolic, fie heterociclul 1,3,4-tiadiazolic, fie pe cel de 1,3,4-oxadiazolic.

S-au efectuat analizele chimice şi spectrale IR şi ^1H nmr, ale căror rezultate confirmă structurile propuse.

Bibliografie

1. KATRITZKY, A.R. şi REES, C.W., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, **6**, 1984
2. KLEEMAN, A. şi ENGEL, J., Pharmazentische Wirkstoffe, Anfl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2**, 1982
3. ADAMSON, R.H. şi FARBE, S., Cancer Chemother.Rep., **52**, nr. 6, 1968, p. 617
4. BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU, C., Anal. St. Univ. Iaşi, S.I.c., **14**, 1968, p. 81
5. BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU, C., Anal. St. Univ. Iaşi, S.I.c., **15**, 1969, p. 61
6. BUDEANU, C.H., IORGA, T. şi CIUGUREANU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), **30**, nr. 7, 1979, p. 633
7. BUDEANU, C.H. şi CIUGUREANU, C., Anal. St. Univ. Iaşi, S.I.c., **18**, 1972, p. 195
8. CIUGUREANU, C., SUNEL, V. şi BUDEANU, C.H., Rev.Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 9, 1986, p. 756
9. CIUGUREANU, C. şi SUNEL, V., Rev.Chim. (Bucureşti), **43**, nr. 11-12, 1992, p. 700
10. MOUSSEROU, M. şi JACQUIER, R., Bull.Soc.Chim. France, 1952, p. 190
11. KAY, J.B. şi ROBINSON, J.B., J.Chem.Soc. (C), 1969, p. 248
12. RIGO, B. şi COUTURIER, D., J.Heterocyclic Chem., **22**, 1985, p. 287
13. PONTICELLO, G.S., ENGELHARDT, E.L. şi BALDWIN, J.J., J.Heterocyclic Chem., **17**, 1980, p. 425
14. SHERMAN, W.S., J.Org.Chem., **26**, 1961, p. 88

Intrat în redacţie: 18.I.1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

◆ *REDIGEST* ◆

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Sunătoarea (Hypericum perforatum)

I. Principii active - activitate farmacologică

Sunătoarea, cunoscută și sub denumirea de pojarniță, iarba Sfântului Ion sau sanitoare, a fost utilizată încă din antichitate pentru virtuțile sale terapeutice [1,2].

Plantă puțin pretențioasă față de condițiile de climă și de sol, sunătoarea crește la noi din zona de câmpie până în zona subalpină, însă mai abundentă în zonele deluroase ale țării. Având în vedere cerințele tot mai mari, care nu pot fi acoperite din flora spontană, s-a trecut la introducerea în cultură a acestei plante. Pentru curtea proprie se pot realiza câteva tufe de sunătoare prin transplantarea rădăcinilor aduse din flora spontană.

Se întrebuințează planta înflorită, care este cunoscută sub numele științific *Herba hyperici* și prezintă multiple activități farmacologice, printre care se menționează: proprietăți antiseptice, bactericide, cicatrizante, astringente, antiinflamatoare, antispastice [1,2]. La acestea se adaugă și altele, cum sunt proprietățile antidepresive, monoaminoxidaziinhibitoare, analgezice și vasodilatatoare, diuretice, hipolipidemice și imunomodulatoare, studiate recent.

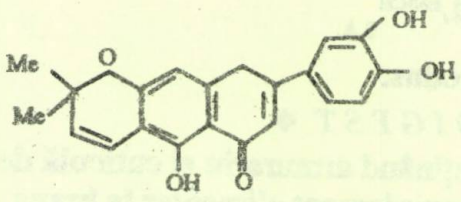
Multiple clase de compuși conferă sunătoarei aceste minunate proprietăți. Metode de analiză complexe, incluzând tehnici de separare moderne, cromatografie de strat subțire, densitometrie, cromatografie de lichide de înaltă performanță cuplate cu spectrometrie de masă, spectroscopie UV și rezonanță magnetică nucleară au contribuit la identificarea și determinarea cantitativă a principiilor active din sunătoare [3–5].

Se menționează, de obicei, numeroase hidrocarburi sesc viterpenice, carotenoizi, derivați polifenolici, flavone, antrachinone, naftachinone, procianidine, acizi (ascorbic, nicotinic, valerianic și clorogenic), tanin uri, hidrați de carbon, aminoacizi, alături de diferiți ioni metalici.

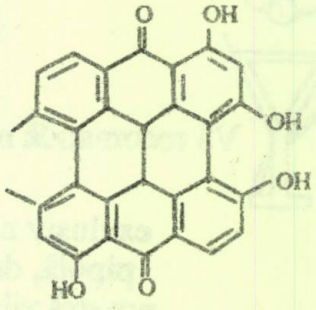
Acțiunea bactericidă se corelează cu prezența flavonelor, polifenolilor. Cercetări mai recente [6] menționează flavona isopentenilată (I), denumită sarothranol [6] ca responsabilă a activității antimicrobiene.

Activitatea cicatrizantă, astringentă, vindecătoare a preparatelor din sunătoare este pusă în legătură atât cu existența taninurilor și hidroxiacizilor, cât și cu cea a derivaților de caroten.

Recent, sunt mult studiate proprietățile antidepresive ale sunătoarei, și o serie de biantrone, hipericina (II), pseudohipericina, ciclopseudohipericina sunt incriminate în existența acestei acțiuni.



I. Sarothramol



II. Hipericina

Substanță solidă, greu solubilă în apă, hipericina cristalizează din soluții de piridină, sub formă de ace mici de culoare violet închis, cu punct de topire peste 300°C [7]. Administrată la om, ea prezintă efecte psihotrope, antidepresive și antiinflamatoare la nivelul tubului digestiv, al aparatului urogenital și al celui respirator. Proprietățile antidepresive ale hipericinei au fost studiate legat de proprietățile lor monoaminoxidazinhibitoare [8].

Prin tehnici de extracție moderne, hipericina este extrasă în glicoli sau uleiuri diverse [9]. La proprietățile antidepresive ale plantei se adaugă proprietăți analgezice determinate de flavone prezente în preparate [10].

Sunt, de asemenea, stabilite corelări farmacologice ale proprietăților vasodilatatoare și hipolipidemice cu prezența procianidinelor și a polimerilor proantocianinici [11], a proprietăților diuretice cu acidul clorogenic, a celor imunomodulatoare cu identificarea unor hidrați de carbon [12].

Preparatele de sunătoare prezintă, de asemenea, proprietăți antioxidante, efecte de ecranare a radiațiilor ultraviolete; de aceea, acestea sunt utilizate în cosmetică, în industria băuturilor, ca și la restaurarea manuscriselor și a picturilor.

Rețete concrete de utilizare a sunătoarei pentru tratamentul diferitelor afecțiuni vor fi prezentate în numărul următor al revistei.

Bibliografie

1. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților, Ed.F&D.STIL COMERCE, București, 1995
2 CONSTANTINESCU, C., Plantele medicinale în apărarea sănătății, Ed. Recoop, București, 1978
3. MAISENBACHER, P., Planta med., 36, nr. 4, 1992, p. 351
4. KRAEMER, W., col., P.Z.Wiss, 5, nr. 5, 1993, p. 202
5. KARTING, T.H., J.Chromat., 609, nr. 2, 1992, p. 423
6. ISHIGURO, KYOKO, Phytochemistry, 32, nr. 6, 1993, p. 1583
7. NEAMȚU, G., col. Dicționar de biochimie vegetală, Ed. Ceres, București, 1989
8. SOTTON, K.G., col. Mol.Neuropharmacol., 3, nr. 1, 1993, p. 37
9. GEORGIEV, E., Nauchni Tr.-Viss. Inst.Khranit, Vkusova Prom-st. Plovdiv, 32, nr. 1, 1985, p. 257
10. VASILENKO, E., Rastit.Resur., 22, nr. 1, 1986, p. 12
11. MELZER, R., Arzneim.Forsch, 41, nr. 5, 1991, p. 481
12. SKOPINSKA-ROZEWSKA, E., Bull.Pol.Acad. Sci.Biol.Sci., 39, nr. 3, 1991, p. 257

Liliana Manea

STELIAN RADU
GEORGE BRĂTULESCU

Sinteza unor acizi 4-(fenilazo)fenoxiacetici cu proprietăţi fiziologic active prin condensarea 4-(fenilazo)fenoxizilor de sodiu cu acidul monocloracetic

C.Z.: 547.464.1

Using an original method seven new 4-(phenylazo)phenoxyacetic acids were synthesized by condensation of sodium salts of 4-(phenylazo)phenols with monochloroacetic acid.

The purity and the molecular structure of these compounds, potentially physiological-active were verified by means of elemental quantitative analysis, physical constants and spectral study in UV-VIS and FT-IR.

Acidul monocloracetic, substanţă cristalină (t.t. 61°C; t.f. 189°C), higroscopică se obţine fie prin clorurarea acidului acetic în prezenţa luminii sau la întuneric (catalizatori-iodul, sulful sau fosforul), fie prin hidroliza tricloretenei (metodă industrială), cu acid sulfuric 90%, la 180°C [1].

Datorită reactivităţii sale deosebite, acidul monocloracetic este întrebuinţat la obţinerea acidului glicolic, glicocolului, betainelor, tioindoxilului, indigoului [2].

Pornind de la sarea de sodiu a acidului monocloracetic, Kornblum şi colaboratorii [3] au obţinut nitroderivaţi, iar Steinkopf şi Kirchhoff [4] au sintetizat nitrometan.

În conformitate cu metoda indicată de Wiener [5], din acid monocloracetic se poate prepara acid malonic.

Deosebit de interesant este acidul monocloracetic pentru sinteza esterilor glicidici, potrivit unei reacţii de tip Darzens-Claisen [6].

Acidul monocloracetic este important, de asemenea, pentru obţinerea unor medicamente (barbiturice) sau a unor erbicide (2,4-D).

Erbicidul "2,4-D" eficient în distrugerea buruienilor este acidul 2,4-diclorfenoxiacetic, obţinut din 2,4-diclorfenol şi acid monocloracetic, în soluţie alcalină [1]. Acest compus se foloseşte în agricultură ca erbicid selectiv, deoarece distruge dicotiledonatele (buruienile) fără a vătăma monocotiledonatele (graminee).

Sinteza acestui erbicid ca şi obţinerea la scară industrială a eterilor celulozei din derivaţi alchilclorurati şi alchilceluloze se bazează pe reacţia Williamson de preparare a eterilor prin alchilarea alcoolaţilor sau fenolaţilor cu halogenuri de alchil [7].

O variantă a acestei reacţii este cea indicată de Muskat [8], de metilare a ozelor sub acţiunea sodiului în NH_3 lichid, urmată de metilarea cu iodură de metil.

Obţinerea eterilor alchil *o*-nitrofenolici [9], în prezenţa carbonatului de potasiu şi a acetonei (cu etapa etoxid de sodiu absentă), constituie un alt exemplu de variantă a reacţiei Williamson.

Uşurinţa cu care acidul monocloracetic reacţionează cu alcoolaţi sau fenolaţi alcalini a determinat obţinerea de acizi 4-(fenilazo)fenoxiacetici care, în funcţie de substituenţii existenţi, ar putea avea proprietăţi fiziologice.

În lucrările publicate anterior 4-(fenilazo)fenoxizii de sodiu au fost condensaţi cu compuşi monoclorometilaţi sau cu compuşi bis(clorometilaţi) aromatici [10-19]. Compuşii obţinuţi, azomonoeteri

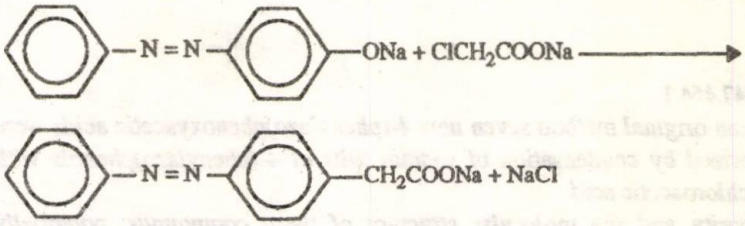
Conf.dr.chim. STELIAN RADU, dr.ing. GEORGE BRĂTULESCU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Ştiinţe

şi azobiseteri, au fost caracterizaţi cu ajutorul metodelor fizice de analiză, desprinzându-se din studiile efectuate concluzii clare referitoare la absorbţia în IR a grupei azo.

Spre deosebire de compuşii menţionaţi, cei prezentaţi în această lucrare conţin pe lângă grupele eter şi azo, grupa funcţională carboxil, cu rol important în conturarea proprietăţilor fiziologice ale acestor produşi.

Faţă de metoda prezentată în lucrările anterioare pentru obţinerea de azomonoeteri şi azobiseteri aromatici, cea folosită la obţinerea acizilor 4-(fenilazo)fenoxiacetici presupune neutralizarea acidului monocloracetic cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10 N. Pe de altă parte, azofenolii se transformă în azofenoxizii corespunzători prin dizolvarea într-o soluţie de hidroxid de sodiu 10 N.

Reacţia de obţinere a noilor compuşi este o reacţie de substituţie nucleofilă bimoleculară ce constă în atacul anionului azobenzen-4-oxidic asupra sării de sodiu a acidului monocloracetic.



După refluxarea timp de 3-4 h a amestecului de reacţie, precipitarea acidului 4-(fenilazo)fenoxiacetic se face cu o soluţie de HCl concentrat (*p*H puternic acid).

În acest mod au fost obţinuţi şapte compuşi noi, necunoscuţi în literatură şi ale căror proprietăţi fiziologice vor fi testate ulterior.

Partea experimentală

Fenolul, *o*-clorfenolul, *o*-nitrofenolul, 2,3-diclorfenolul, 2,5-diclorfenolul, anilina, *p*-toluidina şi *p*-nitroanilina au fost produşi Merck.

p-(Fenilazo)fenolii întrebuinţaţi în această lucrare au fost sintetizaţi prin cuplarea sărurilor de diazoniu, obţinute prin diazotarea aminelor aromatice menţionate anterior, cu fenolii corespunzători.

Acidul monocloracetic a fost un produs Reactivul.

Analiza elementară a fost efectuată cu ajutorul unui analizor Carlo-Erba, model 1106.

Temperaturile de topire au fost determinate cu ajutorul unui aparat Boetius.

Spectrele electronice au fost înregistrate cu un spectrometru Specord Carl-Zeiss pentru soluţii dioxanice în intervalul 200-700 nm. Soluţiile de analizat au fost păstrate la întuneric, timp de 24 h, înaintea efectuării măsurătorilor.

Spectrele FT-IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Perkin-Elmer 11600, substanţele fiind pastilate cu ajutorul bromurii de potasiu (produs Merck, pentru analiza spectrală).

Sinteza acidului 4-(4-metilfenilazo)fenoxiacetic

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu termometru şi refrigerent ascendent se dizolvă 1,06 g (5 nmoli) 4'-metil-4-hidroxiazobenzen) în 5 ml soluţie NaOH 10 N, iar într-un pahar Berzelius se neutralizează 0,4725 g (5 nmoli) acid monocloracetic cu aproximativ 0,5 ml soluţie NaOH 10 N. Se adaugă soluţia rezultată în urma neutralizării peste soluţia alcalină a 4'-metil-4-hidroxiazobenzenului şi se refluxează 3,5-4 h. După răcirea conţinutului balonului la temperatura ambiantă se precipită produsul de reacţie cu o soluţie de HCl concentrat. Se adaugă HCl concentrat până la obţinerea unui *p*H puternic acid. Produsul obţinut, de culoare galbenă, este recristalizat de două ori din apă.

Rezultă 0,88 g acid 4-(4-metilfenilazo)fenoxiacetic. Randament 65%, T_t 210,5-211,5°C.

Conform modului de lucru descris, au fost sintetizaţi ceilalţi acizi 4-(fenilazo)fenoxiacetici. Durata reacţiei de condensare a oscilat între 3,5-5 h.

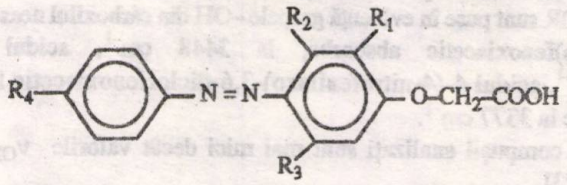
Compuşii au fost recristalizaţi din apă, din alcool etilic apos sau amestec alcool etilic-benzen (8:3 în volum).

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sunt prezentate formulele structurale ale celor şapte compuşi organici noi, formulele moleculare, rezultatele analizei elementare, maximele de absorbţie în ultraviolet şi vizibil, coeficienţii molari de extincţie, temperaturile de topire şi randamentele.

Tabelul 1

ACIZI 4-(FENILAZO)FENOXIACETICI



Compusul	Radicalii din formula generală				Formula moleculară	%C	%H	%N	λ_{max}, nm	ε_{max}	Temperatură de topire, °C	Randament, %
	R_1	R_2	R_3	R_4		calculat găsit	calculat găsit	calculat găsit				
I	H	H	H	H	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	65,62 64,12	4,68 10,15	10,93 4,82	238 350 440	5848 9118 630	225	48
II	H	H	H	CH_3	$C_{15}H_{14}N_2O_3$	66,66 66,71	5,18 5,14	10,37 10,35	243 350 441	5800 9000 650	210,5-211,5	65
III	H	H	H	NO_2	$C_{14}H_{11}N_3O_5$	55,81 54,82	3,65 3,81	13,95 13,41	228 385 450	11056 26020 1012	188-189	73
IV	NO_2	H	H	NO_2	$C_{14}H_{10}N_4O_7$	48,55 49,11	2,89 2,77	16,18 16,83	230 270 353 455	15391 11057 19172 650	208	58
V	Cl	H	H	NO_2	$C_{14}H_{10}N_3O_5Cl$	50,07 50,08	2,98 2,90	12,52 12,61	231 263 370 455	14424 11372 21938 650	218	56
VI	Cl	Cl	H	NO_2	$C_{14}H_9N_3O_5Cl_2$	45,40 45,55	2,43 2,38	11,35 11,29	227 270 380 457	12396 10457 24437 650	>381	60
VII	Cl	H	Cl	CO_2	$C_{14}H_9N_3O_5Cl_2$	45,40 45,10	2,43 2,18	11,35 11,35	228 273 382 457	8112 8200 13764 650	179	60

Culoarea compușilor variază de la galben (compușii I, II, IV) la portocaliu-închis spre maron (III, V) și chiar maron închis spre roșu (compușii VI, VII).

Temperaturile de topire pot fi corelate cu natura substituenților grefați pe nucleele aromatice.

Spre deosebire de azomonoeteri, care conțin grupe alchilice și care se topesc la temperaturi mai ridicate, cei care conțin grupe nitro pe nucleele aromatice se topesc la temperaturile cele mai scăzute. Pentru azomonoeterii izomeri este importantă, în egală măsură, poziția ocupată de anumiți substituenți. Astfel, în cazul compusului VI, prezența celor doi atomi de clor în pozițiile 2,3 este probabil determinantă pentru cea mai ridicată temperatură de topire, în timp ce prezența acelorași substituenți în pozițiile 3,6 determină înregistrarea celor mai coborâte temperaturi de topire în seria compușilor analizați.

Spectrele electronice evidențiază benzile caracteristice nucleelor benzenice substituite și ale grupei azo. Benzile de tip E apar datorită tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ și sunt înregistrate la 227-243 nm. Aceste benzi sunt suprapuse cu cele datorită tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ din legătura N=O din grupa nitro. Pe de altă parte, benzile de tip benzenoid B de la 263-273 nm, care apar datorită unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, se suprapun, în cazul compușilor care conțin grupe $-NO_2$, cu benzile datorită tranzițiilor $n \rightarrow \pi^*$ din grupa –N=O. Benzile de tip K, înregistrate la 350-380 nm, reflectă prezența unor sisteme conjugate de tip Ar–N=N–Ar, iar cele de tip R de la 440-457 nm, de intensitate slabă, indică prezența cromoforului –N=N–. Substituenții respingători de electroni (grupele CH_3), sau atrăgători de electroni ($-NO_2$, –Cl) determină deplasări batocrome ale

benzilor de absorbţie. Valorile stabilite pentru maximele de absorbţie ale azomonoeterilor analizaţi concordă cu cele menţionate în literatură pentru compuşii similari [22].

Cu ajutorul spectrelor IR sunt puse în evidenţă grupele –OH din carboxilul neasociat la 3448-3338 cm^{-1}. Astfel, acidul 4-(fenilazo)fenoxiacetic absoarbe, la 3448 cm^{-1}, acidul 4-(4-nitrofenilazo)-3-clorfenoxiacetic la 3446 cm^{-1}, acidul 4-(4-nitrofenilazo)-3,6-diclorfenoxiacetic la 3408 cm^{-1}, iar acidul 4-(nitrofenilazo)fenoxiacetic la 3377 cm^{-1}.

Valorile ν_{OH} pentru compuşii analizaţi sunt mai mici decât valorile ν_{OH} din acizii carboxilici saturaţi (3600-3500 cm^{-1}) [23].

Banda OH a carboxilului neasociat apare de cele mai multe ori alături de banda largă a carboxilului asociat (2500-3000 cm^{-1}) [24].

Acizii 4-(fenilazo)fenoxiacetici prezintă 1-3 benzi de absorbţie în domeniul 3148-2358 cm^{-1}, care ar putea să apară, în egală măsură, şi datorită vibraţiilor ν_{CH_3} antisimetrice sau ν_{CH_2} simetrice şi antisimetrice din respectivii compuşi.

Banda C=O a carboxilului nu este suficient de bine pusă în evidenţă în cazul compuşilor analizaţi. Astfel, acidul 4-(4-metilfenilazo)fenoxiacetic prezintă o bandă $\nu_{C=O}$ la 1729 cm^{-1}, în timp ce acidul 4-(4-nitrofenilazo)-2-clorfenoxiacetic prezintă o bandă $\nu_{C=O}$ la 1784 cm^{-1}. Este posibil ca în cazul celorlalţi compuşi, banda $\nu_{C=O}$ să se suprapună cu benzile legăturilor $C\overset{\cdots}{=}C$ din nucleele benzenice dar şi cu benzile grupei azo. Apar astfel benzi deosebit de intense, scindate sau nescindate, la 1662-1600 cm^{-1}, respectiv la 1529-1583 cm^{-1}.

Nitroderivaţii aromatici mononucleari absorb la 1570-1490 cm^{-1} ($\nu_{NO_2\ asim}$) şi la 1370-1300 cm^{-1} ($\nu_{NO_2\ sim}$) [25, 26].

În cazul acizilor 4-(fenilazo)fenoxiacetici sintetizaţi în laborator, banda foarte intensă, corespunzând $\nu_{NO_2\ asim}$ de la 1522-1503 cm^{-1} se suprapune cu cele ce apar datorită vibraţiilor legăturilor $C\overset{\cdots}{=}C$ din nucleele benzenice. Creşterea numărului de grupe nitro sau apariţia atomilor de clor determină apariţia celei de a doua benzi intense sau foarte intense pentru $\nu_{NO_2\ asim}$ la 1484-1474 cm^{-1}. Aşa cum s-a arătat mai sus, aceste benzi ar putea fi rezultatul unei suprapuneri cu benzile datorită vibraţiilor de valenţă $\nu_{C=C}$ din nucleele benzenice.

Benzile datorită vibraţiilor de valenţă $\nu_{NO_2\ sim}$ sunt foarte intense şi apar la 1344-1342 cm^{-1}, excepţie făcând acidul 4-(4-nitrofenilazo)-2-clorfenoxiacetic, care mai prezintă încă o bandă intensă la 1300 cm^{-1}.

În general, prezenţa altor substituenţi modifică puţin poziţia benzilor datorită $\nu_{NO_2\ sim}$.

Toţi compuşii menţionaţi în această lucrare prezintă o bandă slab intensă sau de intensitate medie la 1428-1402 cm^{-1}, datorită vibraţiei de valenţă a legăturii azo, în deplină concordanţă cu cele prezentate în articolele publicate [10-13].

În caracterizarea eterilor, deosebit de importante sunt benzile corespunzând vibraţiilor de legătură ν_{C-O-C} antisimetrică şi simetrică.

Banda datorită vibraţiei de valenţă antisimetrică este mult mai intensă decât cea datorită vibraţiei simetrice.

Pentru compuşii menţionaţi în tabelul 1, $\nu_{C-O-C\ asim}$ are valori cuprinse în domeniul 1281-1238 cm^{-1}. Uneori, această bandă este scindată. Astfel, în cazul acidului 4-(fenilazo)fenoxiacetic se înregistrează o bandă intensă la 1278 cm^{-1} şi una foarte intensă la 1238 cm^{-1}.

Cealaltă bandă datorită vibraţiilor de valenţă $\nu_{C-O-C\ sim}$ este înregistrată la 1108-1060 cm^{-1}, fiind mai puţin intensă decât cea corespunzând vibraţiei de valenţă antisimetrică.

Fiecare din compuşii analizaţi prezintă o bandă intensă sau foarte intensă la 1144-1137 cm^{-1}, datorită vibraţiei de valenţă ν_{Ph-N}.

Existenţa grupelor metilen eterice, $-CH_2-O-$ este marcată prin prezenţa în spectre a benzilor de la 1484-1455 cm^{-1} datorită vibraţiilor de forfecare δ_{CH_2} şi a unor benzi de intensitate medie la 689-680 cm^{-1} datorate vibraţiilor de legănare γ_{CH_2}.

Numeroasele benzi din domeniul 900-600 cm^{-1} corespund în egală măsură vibraţiilor de deformare ale legăturilor C–H din nucleele benzenice.

Concluzii

Printr-o metodă diferită de cele menţionate anterior în literatură au fost sintetizaţi noi azomonoeteri care conţin în moleculă grupe $-CH_3$, $-NO_2$, –Cl sau –COOH. Structura acestor compuşi a fost confirmată prin spectrofotometrie FT-IR, UV-vizibil.

Bibliografie

1. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, **2**, ed. a 7-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 11
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, **2**, ed. a 7-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 94, 104, 356, 374, 581, 625
3. KORNBLUM, N., TAUB, B. și UNGNADE, H.E., J.Am.Chem.Soc., **76**, 1954, p. 3209
4. STEINKOPF, W. și KIRCHHOFF, G., Ber.dtsch.Chem.Ges., **42**, 1909, p. 3438
5. WIENER, N., Org.Syntheses, Coll., II, 1943, p. 376
6. NEWMANN, M.S. și MAGERLEIN, B.J., Org.Reactions, **5**, 1949, p. 413
7. WILLIAMSON, A.W., J.Chem.Soc., **4**, 1852, p. 229
8. MUSKAT, J., J.Am.Chem.Soc., **56**, 1934, p. 693, 2449
9. ALLEN, C.F.H. și GATES jr., J.W., Org.Syntheses, Coll., III, 1955, p. 14
10. IOVU, M. și RADU, S., Rev.Roum.Chim., **32**, 1987, p. 509
11. IOVU, M. și RADU, S., Rev.Chim. (București), **27**, 1976, p. 653
12. RADU, S., Analele Univ.Craiova, **15**, 1987, p. 71
13. RADU, S. și BRĂTULESCU, G., Rev.Roum.Chim., sub tipar
14. RADU, S. și BRĂTULESCU, G., Analele Univ.Craiova, sub tipar
15. RADU, S. și BRĂTULESCU, G., Pol.J.Chem., sub tipar
16. IOVU, M. și RADU, S., Rev.Roum.Chim., **20**, 1975, p. 1095
17. RADU, S. și IOVU, M., Analele Univ.Craiova, **11**, 1983, p. 81
18. RADU, S. și IOVU, M., Analele Univ.Craiova, **12**, 1984, p. 67
19. RADU, S. și IOVU, M., Rev.Roum.Chim., sub tipar
20. JAFFE, H.H., SI-JUNG, Y. și GARDNER, R.W.J., J.Mol.Spectroscopy, **2**, 1958, p. 120
21. BRODE, W.R., GOULD, J.H. și WYMAN, G.H., J.Am.Chem.Soc., **75**, 1953, p. 1856
22. TOMASIK, P., Roczniski Chem., **44**, 1970, p. 1369
23. WELTNER, W., J.Am.Chem.Soc., **77**, 1955, p. 3941
24. BELLAMY, L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londra, Methuen Co., 1959, p. 162
25. BROWN, J.F., J.Am.Chem.Soc., **77**, 1955, p. 6341
26. FRANCEL, R.J., J.Am.Chem.Soc., **74**, 1952, p. 1265

Intrat în redacție : 10. I. 1994

Anunț

I C C F

PRIMUL SIMPOZION INTERNAȚIONAL :

CERCETAREA MEDICAMENTULUI – ÎNTRE INFORMAȚIE ȘI ȘTIINȚELE VIEȚII

Organizat de :

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice

cu sprijinul

Ministerului Cercetării și Tehnologiei

3 – 4 Octombrie 1996

București

Informații : ICCF, Calea Vitan nr. 112, București, Sector 3, Cod 74373

Tel.: +40-1-321 21 17; 321 62 10

Fax : +40-1-322 29 17

În atenția doamnei IRINA LUPESCU

SAVEL IFRIM

Cercetări privind purificarea monoetilenglicolului rezultat prin metanoliza polietilentereftalatului

C.Z.: 678: 547.422.2

The monoethylene glycol obtained during the polyethylene terephtalate methanolysis process is purified with oiling and avivage substances from the preparation bath. This monoethylene glycol has to be purified previous to its re-use; but this purification cannot be done via the humid method, by using various chemical reagents; it is successful only if it is performed by the dry method, i.e. filtering, using those products capable to retain the impurities.

The laboratory used following filtering products: silicagel, Th-zeolite type molecular sieves and micronized cellulose. Good results were obtained only with the last one on the above list.

After determining the oiling and avivage products general properties, the paper presents the specific conditions for the monoethylene glycol purification, using micronized cellulose as a filtering material. The impurities retention on the micronized cellulose is explained by the possibility of having hydrogen bridges between the hydrophilic groups in the oiling and avivage products and the free alcoholic hydroxyls in the β-glucose molecule, which is at the basis of the cellulose macromolecule. A physical adsorbtion is also possible.

In order to further increase the micronized cellulose efficiency, the previous cooling of the impure monoethylene glycol and removal of the superficial only products layer are recommended.

The filtering surface is established using the experimental determinations, together with the general filtering equation, at constant pressure.

The used micronized cellulose can be regenerated by treating it with alcohol, at high temperature.

Primele fibre chimice sintetice folosite în practică au fost cele poliamidice. În anul 1932 W.H. Carothers a sintetizat nailonul 66, iar în 1935 a brevetat fabricarea fibrelor de nailon din topirea masei plastice rezultată prin condensarea hexametilendiaminei cu acidul adipic. Ceva mai târziu, Paul Schlack a descoperit posibilitatea de polimerizare a caprolactamei. Mătasea sintetică poliamidică își făcea astfel apariția.

Fibrele poliesterice au apărut în cel de al șaselea deceniu al secolului nostru și s-au impus din punct de vedere cantitativ datorită unor proprietăți deosebite pe care le prezintă articolele textile confecționate din aceste fibre și fire: confort la purtare, ușurința întreținerii, stabilitatea formei, durabilitatea, rezistență ridicată la tracțiune, la acțiunea căldurii, la acțiunea luminii solare, la intemperii etc [1-2]. Aceste proprietăți au determinat creșterea producției de fibre poliesterice, încât în jurul anului 1980 depășise cantitativ producția de fibre poliamidice.

Oricât de perfecționată ar fi tehnologia de obținere a fibrelor sintetice, în procesul de producție apar și deșeuri. În cazul unei producții deosebit de mari, cum este cea de fibre poliesterice, cantitatea de deșeuri, ce apare, nu poate fi neglijată; ținând seama de criza de materii prime, se impune refolosirea acestora.

Este bine cunoscut faptul că în procesul de fabricație fibrele sintetice sunt supuse unei operații de etirare, când acestea suferă o modificare în structura lor supramoleculară, care constă în orientarea și

Prof. dr. ing. SAVEL IFRIM, Institutul Politehnic Iași, Facultatea de Chimie Industrială

paralelizarea macromoleculelor componente în direcţia axei fibre; în acelaşi timp creşte rezistenţa fibrei la diferite solicitări şi se îmbunătăţeşte stabilitatea ei la acţiunea agenţilor fizici şi chimici [3].

De mare importanţă este uniformitatea procesului de etirare, care determină omogenitatea fibrei. Lipsa omogenităţii atrage după sine, pe lângă variaţii de fineţe şi o comportare diferită a fibrelor în cursul tratamentelor tehnologice ulterioare. Uniformitatea etirării este favorizată de uleierea fibrelor şi de tratarea lor cu cantităţi mici de substanţe adezive şi de avivare.

Tratarea fibrelor poliesterice cu substanţe de uleiere şi avivare se face prin trecerea lor prin cada de preparaţie [4]. Preparaţia este o dispersie coloidă de mare fineţe, ce conţine un număr apreciabil de substanţe organice, cu structură chimică puţin cunoscută. Moleculele acestor substanţe aderă la suprafaţa materialului fibros, determinând uleierea şi avivarea, iar uneori îi conferă şi proprietăţi antistatice.

Deşeurile, care apar în procesul de producţie a fibrelor poliesterice, conţin şi aceste substanţe care se găsesc în cada de preparaţie. După metanoliză, proces prin care poliesterul acidului tereftalic cu etilenglicolul este depolimerizat [5,6], substanţele de uleiere şi avivare, chiar dacă se găsesc în cantităţi mici, constituie impurităţi importante, care împiedică refolosirea monomerilor iniţiali; devine obligatorie purificarea şi izolarea produşilor ce constituie amestecul rezultat prin metanoliză.

Dacă acidul tereftalic, produs solid, datorită proprietăţilor sale se poate uşor separa, etilenglicolul se separă mai greu deoarece este impurificat cu substanţele de uleiere şi avivare.

Trebuie subliniat faptul că datorită numărului mare de substanţe cu structuri chimice diferite, care constituie impurităţile etilenglicolului, este imposibilă purificarea acestuia pe cale chimică, respectiv pe cale umedă. Orice reactiv chimic adăugat amestecului ar mări gradul de impurificare a etilenglicolului şi deci ar complica procesul de separare şi purificare.

Purificarea avansată a etilenglicolului nu poate reuşi decât pe cale uscată, prin filtrare, folosind produşi cu mare capacitate de adsorbţie a impurităţilor, mai ales pe cale fizico-chimică.

Dintre materialele adsorbante experimentate în laborator, rezultate foarte bune în purificarea monoetilenglicolului s-au obţinut numai în cazul folosirii celulozei micronizate [7].

Partea experimentală

Materialul absorbant, respectiv celuloza micronizată, a fost introdusă într-o coloană de sticlă, care permite aranjarea acesteia în straturi, a căror înălţime poate fi variată. Încercările de laborator au dovedit că etilenglicolul impur, indiferent de aspectul său, se purifică foarte bine prin trecerea peste celuloza micronizată.

Este uşor de înţeles că după purificarea unei cantităţi mai mari de etilenglicol, stratul filtrant de celuloză micronizată se epuizează, iar reţinerea impurităţilor nu mai are loc. Se impune regenerarea stratului filtrant prin tratare cu alcool metilic la temperatura de 45-50°C, timp de 5-6 min. Raportul dintre celuloza micronizată şi alcool metilic este de 1/10. Urmează o filtrare la presiune scăzută, în urma căreia rezultă celuloza micronizată, care poate fi refolosită. Operaţia de regenerare a celulozei micronizate uzată reuşeşte foarte bine folosind şi alcool etilic.

Dacă probele (şarjele) de etilenglicol conţin o cantitate mai mare de produse uleioase, se indică lăsarea lor în repaus timp de 24 h, pe cât posibil la rece. În acest timp masa uleioasă se acumulează la suprafaţă şi se poate uşor îndepărta, urmând apoi trecerea peste stratul de celuloză micronizată.

În scopul aplicării în practică a celulozei micronizate pentru purificarea monoetilenglicolului rezultat prin metanoliza polietilentereftalatului, s-au făcut determinări experimentale necesare dimensionării suprafeţei de filtrare. Datele folosite în calcul au fost obţinute lucrându-se la presiune constantă.

Ecuaţia generală a filtrării la presiune constantă, care poate fi utilizată pentru determinarea suprafeţei de filtrare este de forma [8]:

$$V^2 + 2CV = K\tau$$

Această ecuaţie face legătura între volumul de filtrat V (m^3) care trece prin 1 m^2 suprafaţă de filtrare în timpul τ (în h). În această relaţie C este constanta mediului de filtrare (a stratului filtrant) care caracterizează rezistenţa hidraulică a mediului de filtrare şi se exprimă în m^3/m^2, iar K este constanta precipitatului, care ţine seama de regimul procesului de filtrare şi de proprietăţile fizico-chimice ale precipitatului (în cazul de faţă ale impurităţilor ce sunt reţinute de stratul filtrant) şi ale lichidului; K se exprimă în m^2/h. Aceste două constante C şi K se determină pe baza datelor experimentale ale mărimilor de volum (V) care se măsoară direct pentru diferite intervale de timp şi τ care se citeşte la un cronometru, în condiţii de presiune constantă.

Pentru determinarea experimentală a valorilor lui V şi τ s-a amenajat în laborator o instalaţie de filtrare la presiune redusă, montându-se şi un manometru cu mercur cu tub deschis, necesar determinării

presiunii în instalație. S-a folosit o pâlnie Büchner cu diametrul de 8 cm, iar stratul filtrant a fost format din 19 g de celuloză micronizată și a avut o grosime de 14-15 mm.

Datele experimentale obținute cu ajutorul acestei instalații de laborator se prezintă în tabelul 1, presiunea în instalație fiind de 175 mm coloană de mercur. Pentru a realiza această scădere de presiune în instalație, cât și pentru formarea stratului filtrant, inițial s-au supus filtrării 200 ml etilenglicol pur; timpul necesar trecerii acestui volum de lichid prin filtru a fost suficient pentru scăderea presiunii în instalație, cât și pentru tasarea stratului filtrant de celuloză micronizată. S-au făcut două serii de determinări, lându-se în calcul media lor.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ALE VALORILOR LUI V ȘI τ

Volumul V, cm^3	Timpul τ, s		Media τ, s	$\Delta\tau$, s	ΔV, cm^3	$\Delta\tau/\Delta V$, s/cm^3
	I	II				
100	85	70	77	70	100	0,70
200	155	140	147	69	100	0,69
300	222	210	216	71	100	0,71
400	295	280	287	83	100	0,83
500	380	360	370	87	100	0,87
600	475	440	457	78	100	0,78
700	550	520	535	84	100	0,84
800	637	602	619	87	100	0,87
900	722	691	706	92	100	0,92
1000	803	774	798			

Rezultate și discuții

Numărul substanțelor, care se folosesc pentru uleierea și avivarea fibrelor poliesterice, este relativ mare. Deoarece nu se cunoaște structura lor chimică, s-au făcut unele determinări în laborator privind punerea în evidență a proprietăților lor generale, constatându-se următoarele: toate aceste substanțe sunt solubile în apă sau se dispersează foarte bine în apă, formând sisteme coloidale. Soluțiile și dispersiile lor apoase spumează prin agitare. Multe dintre aceste substanțe se dizolvă și în alcool etilic sau metilic; toate se dizolvă în alcool la cald. Este ușor de interpretat că aceste substanțe au proprietăți asemănătoare cu ale detergenților și ale produselor de înmuiere care se folosesc frecvent în industria textilă. Faptul că formează soluții coloidale cu apa, care spumează prin agitare, permite presupunerea că au structura moleculară ca și a substanțelor tensioactive, respectiv o parte polară, hidrofilă, capabilă de a forma punți de hidrogen și o parte nepolară, hidrofobă.

Deoarece toți acești produși organici pot forma cu apa sau cu alcoolul dispersii coloidale sau se dizolvă, sisteme ce se pot genera prin stabilirea interacțiunilor de hidrogen, este de presupus că aceste produse în contact cu moleculele organice, care conțin mai multe grupări chimice capabile de a forma legături de hidrogen, vor fi reținute mai puternic. În același timp este posibilă și o adsorbție fizică, dacă produsele folosite ca agent de reținere a substanțelor de uleiere și avivare, se vor găsi într-o stare de fracționare mai avansată, cu suprafață de adsorbție mai mare. Încercările efectuate în laborator confirmă aceste presupuneri.

Etilenglicolul impurificat cu produse de uleiere și avivare se prezintă sub diferite aspecte: uneori apare într-o stare clară, cu bună transparență dar cu pete uleioase la suprafață sau în întreaga masă, asemănător unor incluziuni. Alteori se prezintă sub formă tulbure, asemănător unor dispersii grosiere, cu particule vizibile de impurități sub forma unor dispersii omogene, cu o anumită opalescență, analog sistemelor coloidale.

Primul material folosit pentru reținerea impurităților a fost silicagelul, fiind bine cunoscute proprietățile adsorbante ale acestui material. Rezultatele obținute au fost numai parțial satisfăcătoare; în cazul etilenglicolului impur, cu aspect de dispersie coloidă, folosirea silicagelului ca material filtrant, nu a dat rezultate bune.

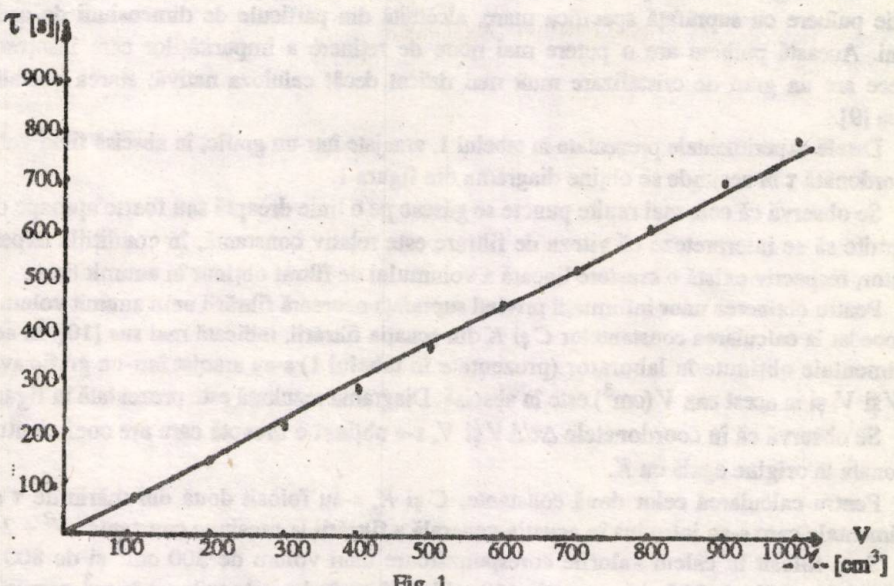


Fig. 1.

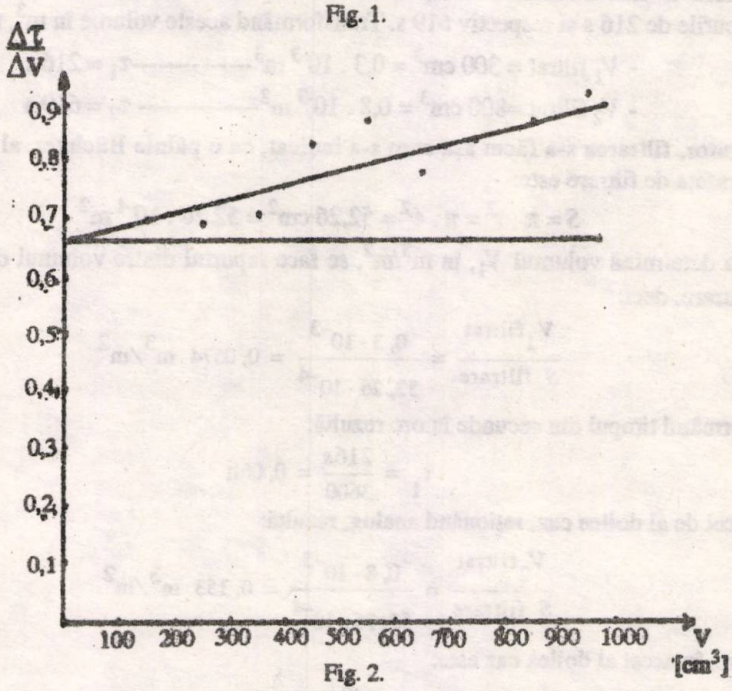


Fig. 2.

Nici folosirea sitelor moleculare de tip zeolit Th nu a dus la rezultate satisfăcătoare, deşi o parte din impurităţi au fost reţinute.

Cel de al treilea material adsorbant folosit a fost celuloza micronizată, când rezultatele purificării au fost foarte bune.

Este de remarcat faptul că atunci când stratul filtrant de celuloză micronizată este prea afânat, purificarea necesită trecerea printr-un strat mai gros; dacă însă acest strat este mai dens, purificarea este mai bună. Încercările de filtrare la presiune redusă folosind o pâlnie Büchner, au dus la rezultate bune când stratul de celuloză micronizată avea grosime de 5 mm.

Procesul de reţinere a impurităţilor din etilenglicol de către celuloza micronizată se explică prin apariţia de punţi de hidrogen care se stabilesc între macromoleculele de celuloză şi moleculele substanţelor care însoţesc etilenglicolul. Fiecare rest de β-glucoză din macromolecula celulozei conţine câte trei grupe hidroxilice libere, capabile de a forma legături de hidrogen cu alte grupări chimice. Substanţele de uleiere, avivare, antistatice, emoliere etc., au în structurile lor chimice grupări hidrofile, cum sunt: $-SO_3H$, $-O-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-O-PO_3H_2$ etc. Aceste funcţii chimice pot participa, de asemenea, la formarea punţilor de hidrogen.

Celuloza micronizată, pe lângă faptul că are un număr de grupe hidroxilice libere, se găseşte şi într-o stare de pulbere cu suprafaţă specifică mare, alcătuită din particule de dimensiuni de ordinul zecilor de microni. Această pulbere are o putere mai mare de reţinere a impurităţilor care însoţesc etilenglicolul, deoarece are un grad de cristalizare mult mai ridicat decât celuloza nativă; starea cristalină favorizează filtrarea [9].

Datele experimentale prezentate în tabelul 1, aranjate într-un grafic, în abscisă fiind volumul V în cm^3, iar în ordonată τ în secunde se obţine diagrama din figura 1.

Se observă că cele mai multe puncte se găsesc pe o linie dreaptă sau foarte aproape de aceasta, ceea ce permite să se interpreteze că viteza de filtrare este relativ constantă, în condiţiile experimentărilor de laborator, respectiv există o creştere lineară a volumului de filtrat obţinut în anumit timp.

Pentru obţinerea unor informaţii privind suprafaţa necesară filtrării unui anumit volum de etilenglicol, s-a procedat la calcularea constantelor C şi K din ecuaţia filtrării, indicată mai sus [10]. În acest scop datele experimentale obţinute în laborator (prezentate în tabelul 1) s-au aranjat într-un grafic având coordonate $\Delta\tau/\Delta V$ şi V; şi în acest caz V (cm^3) este în abscisă. Diagrama rezultată este prezentată în figura 2.

Se observă că în coordonatele $\Delta\tau/\Delta V$ şi V, s-a obţinut o dreaptă care are coeficientul unghiular $2C$ şi ordonata la origine egală cu K.

Pentru calcularea celor două constante, C şi K, s-au folosit două din mărimile τ şi V din datele experimentale care s-au introdus în ecuaţia generală a filtrării la presiune constantă: $V^2 + 2CV = K\tau$.

S-au folosit în calcul valorile corespunzătoare unui volum de 300 cm^3 şi de 800 cm^3, cărora le corespund timpurile de 216 s şi respectiv 619 s. Transformând aceste volume în m^3, rezultă:

- V_1 filtrat = 300 cm^3 = 0,3 . 10^{-3} m^3----------τ_1 = 216 s
- V_2 filtrat =800 cm^3 = 0,8 . 10^{-3} m^3---------- τ_2 = 619 s

În laborator, filtrarea s-a făcut aşa cum s-a indicat, cu o pâlnie Büchner, al cărei diametru era de 8 cm, deci suprafaţa de filtrare este:

$$S = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot 4^2 = 52{,}26 \text{ cm}^2 = 52{,}26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Pentru a determina volumul V_1, în m^3/m^2, se face raportul dintre volumul de filtrat considerat şi suprafaţa de filtrare, deci:

$$\frac{V_1 \text{ filtrat}}{S \text{ filtrare}} = \frac{0{,}3 \cdot 10^{-3}}{52{,}26 \cdot 10^{-4}} = 0{,}0574 \text{ m}^3/\text{m}^2$$

Transformând timpul din secunde în ore rezultă:

$$\tau_1 = \frac{216s}{3600} = 0{,}06\text{h}$$

Pentru cel de al doilea caz, raţionând analog, rezultă:

$$\frac{V_2 \text{filtrat}}{S \text{ filtrare}} = \frac{0{,}8 \cdot 10^{-3}}{52{,}26 \cdot 10^{-4}} = 0{,}153 \text{ m}^3/\text{m}^2$$

iar timpul în ore, în acest al doilea caz este:

$$\tau_2 = \frac{619s}{3600} = 0{,}172\text{h}$$

Introducând valorile obţinute în ecuaţia generală a filtrării, rezultă două ecuaţii cu două necunoscute de forma:

$$0{,}0574^2 + 2 \cdot C \cdot 0{,}0574 = K \cdot 0{,}06$$

$$0{,}153^2 + 2 \cdot C \cdot 0{,}153 = K \cdot 0{,}172$$

Rezolvând acest sistem de două ecuaţii cu două necunoscute rezultă următoarele valori:

$$C = 0{,}64 \text{ m}^3/\text{m}^2; \; K = 1{,}27 \text{ m}^2/\text{h}$$

Cu ajutorul valorilor constantelor C şi K se poate calcula volumul de filtrat obţinut prin filtrarea în timp de o oră, folosind un filtru cu suprafaţă de 1 m^2. Deci înlocuind în ecuaţia filtrării τ = 1h, rezultă: $V^2 + 2CV = K$ şi introducând valorile lui C şi K.:

$$V^2 + 2 \text{ x } 0{,}64 \cdot V = 1{,}27$$

$$V^2 + 1{,}28 \cdot V = 1{,}27$$

$$V^2 + 1{,}28 \cdot V - 1{,}27 = 0$$

Folosind relaţia de rezolvare a unei ecuaţii de gradul doi, rezultă:

$$V = 0{,}695\ m^3/m^2 \cdot h$$

Trebuie reţinut că acest volum de filtrat s-a obţinut pentru o presiune în instalaţie de 175 mm coloană de mercur. Dacă presiunea în instalaţie va fi mai mare, volumul de filtrat va fi mai mic.

Concluzii

Lucrarea prezintă rezultatele unor cercetări de laborator efectuate în scopul purificării monoetilenglicolului rezultat în procesul de metanoliză a polietilentereftalatului.

Pentru reţinerea impurităţilor s-au cercetat câteva substanţe cunoscute cu proprietăţi de adsorbţie, cum sunt: silicagelul, site moleculare de tip zeolit Th şi celuloză micronizată. Rezultate bune s-au obţinut numai în cazul folosirii acesteia din urmă, ca material filtrant.

Proprietăţile de reţinere a impurităţilor, care însoţesc monoetilenglicolul, se explică prin posibilitatea celulozei micronizate de a forma punţi de hidrogen cu grupările polare din moleculele substanţelor care au fost folosite pentru uleierea şi avivarea fibrelor poliesterice; nu este exclusă posibilitatea reţinerii impurităţilor şi prin adsorbţie fizică.

Pentru o purificare eficientă, este necesar ca filtrarea monoetilenglicolului să se facă după răcirea acestuia şi îndepărtarea stratului superficial, format din produse uleioase.

Celuloza micronizată, folosită pentru filtrare, se poate regenera prin tratarea la cald (40-50°C) cu alcool metilic sau cu alcool etilic.

Se fac unele determinări experimentale care, folosite împreună cu ecuaţia generală de filtrare la presiune constantă, prin calcul, au dus la dimensionarea suprafeţei de filtrare.

Bibliografie

1. GRINDEA, M., GRIGORIU, A., HANGANU, A. şi PUŞCAŞ, E., Tehnologie chimică textilă, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981, p. 44
2. CALISTRU, E., Chimia şi tehnologia fibrelor chimice, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975, p. 454
3. ASANDEI, N. şi GRIGORIU, A., Chimia şi structura fibrelor, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983, p. 240
4. ROZMARIN, G. şi TWARDOCHLIEB, E., Fibre poliesterice - Chimie şi tehnologie -, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973, p. 227
5. IFRIM, S., Ce ştim despre mătase?, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985, p. 144
6. IONESCU - MUSCEL, I. şi RĂDULESCU, S., Structura şi proprietăţile fibrelor textile, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970, p. 345
7. IFRIM, S., Brevet RO nr. 97354/1987
8. TUDOSE, R.Z. şi colaboratorii, Procese, operaţii şi utilaje în Industria chimică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977, p. 294
9. VASILIU - OPREA, C. şi POPA, M., Celuloză şi hârtie, nr. 4, 1984, p. 192
10. BRATU, E., Operaţii şi utilaje în Industria chimică, I, ed. a II-a, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964, p. 569

Intrat în redacţie: 21 XII 1992

Cronică

ISEAC '26

În perioada 9-12 aprilie 1996 a avut loc la Viena, în Austria, al 26-lea *Simpozion Internaţional de Chimie Analitică a Mediului* (ISEAC '26), sub egida Federaţiei Societăţilor Europene de Chimie (FECS).

Simpozionul a fost organizat de Societatea de Chimie Analitică din Austria şi de Societatea Internaţională de Chimie Analitică a Mediului (IAEAC), găzduit de Universitatea Tehnică din Viena şi a fost susţinut financiar de Ministerul Federal al Ştiinţei, Cercetării şi Afacerilor Culturale, Ministerul Federal al Mediului din Austria, Primăria oraşului Viena şi de Uniunea Europeană (Programul de Standarde, Măsurători şi Teste).

Scopul simpozionului a fost să constituie un forum pentru prezentarea preocupărilor lumii ştiinţifice internaţionale în două direcţii principale:

- evaluarea stadiului actual al aplicării tehnicilor analitice la problemele de mediu;
- dezvoltarea unor noi tehnici analitice, aparatură şi procedee noi în studiul mediului înconjurător.

La lucrările simpozionului au participat 400 de specialişti din institute de cercetare ştiinţifică, universităţi precum şi organisme internaţionale cu activitate în domeniul protecţiei mediului din 52 de ţări din Europa, America, Africa, Asia, Australia. La sesiunea de deschidere au prezentat scurte alocuţiuni: dl.prof.dr. Manfred Grasserbauer, Universitatea Tehnică din Viena, preşedintele Societăţii de Chimie Analitică din Austria şi preşedintele ISEAC '26, dl.prof.dr. Robert Kellner, Universitatea Tehnică din Viena, şeful grupului

de lucru în Chimie Analitică din FECS, dr. Ervin Rosenberg, Universitatea Tehnică din Viena, secretarul general al ISEAC '26 și dl. prof. dr. Peter Skalicky, rectorul Universității Tehnice din Viena, care au subliniat interesul crescând al țărilor din Europa centrală și de est, în ceea ce privește evaluarea calității mediului prin introducerea unor tehnici moderne de analiză în scopul soluționării problemelor actuale ale protecției mediului ambiant.

Au fost prezentate 21 de conferințe plenare, 38 de prezentări orale și 325 de postere, grupate în următoarele secțiuni: Sampling și prepararea probelor, Analize GC, Analize LC, Analiză elementară și speciație, Analize ale biotei, Analiza solului și sedimentelor, Analiza apelor, Senzori și FIA, Tehnici biochimice și imunologice, Analiza poluanților din aer, Asigurarea calității și bănci de date.

Conferințele plenare au fost prezentate de personalități marcante din domeniul chimiei analitice a mediului din întreaga lume, după cum urmează: "Mediul Europei – Evaluarea Dobris" – D. Stanners, Agenția Europeană de Mediu Copenhaga, Danemarca, "Lichid cromatografia (LC) și Electroforeza Capilară (CE) cuplate cu spectrometria FT/IR în analiza de urme" – J.A. de Haseth, Universitatea din Georgia, Athens, SUA, "Metode Electrochimice de stripping; analize rapide ale urmelor de metale în laborator și pe teren" – G. R. Scollary, Universitatea din Melbourne, Australia, "Noi direcții pentru studiile de speciație elementară" – J.A. Caruso, Universitatea din Cincinnatti, SUA, "Analiza apelor bazată pe GC și LC cu detecție MS și MS tandem" – U. A. Th. Brinkman, Universitatea Liberă din Amsterdam, Olanda, "Detecția și identificarea precisă a contaminanților din mediu prin GC-FT/IR" – T. W. Colette, Agenția de Protecție a Mediului Athens, SUA, "Chimia analitică a mediului în țările în dezvoltare" – J. Tarradellas, Școala Politehnică Federală din Lausanne, Elveția, "Parametri critici ai atmosferei; Necesități de cercetare și provocări pentru chimia analitică" – D. Klockow, Institutul de Spectrochimie Dortmund, Germania, "Noi sorbenți de extracție în fază solidă pentru prepararea probelor în analizele de mediu bazate pe tehnici de imunoafinitate" – M.C. Hennion, V. Pichon, ESPCI, Paris, Franța, "Poluanți ai mediului în biota – provocări pentru chimia analitică" – B. Jansson, Institutul de Cercetări Aplicate de Mediu, Universitatea din Stockholm, Suedia, "Investigații electrochimice asupra capacității redox a mediului" – J.L. Anderson, Universitatea Georgia, Athens, SUA, "Abordări analitice în analiza chimică a solurilor contaminate" – W. E. H. Blum, W. W. Wenzel, Universitatea de Agricultură și Silvicultură Viena, Austria, "Biosensori amperometrici bazați pe enzime amplificate pentru monitorizarea fenolilor și a derivaților în mediu" – E. Burestedt și colab., Universitatea din Lund, Suedia, "Noutăți în determinarea contaminanților mediului în alimente" – J.F. Lawrence, Divizia de Cercetări în Alimentație, Ministerul Sănătății, Otawa, Canada, "Programul Comunității Europene – Standarde, Măsurători și Teste (SM&T) pentru suportul introducerii controlului calității analizelor de mediu" – Ph. Quevauviller, Comisia Europeană, Direcția XII, Bruxelles, Belgia, "Tehnici imunologice ca instrumente speciale în chimia analitică a mediului"' R.N.Nießner, Universitatea Tehnică din Münchem, Germania, "Extracții lichid – solid *off-line* și *on-line* urmate de tehnici LC-API (ionizare la presiune atmosferică) – MS" – D.Barcelo, CID-CSIC, Barcelona, Spania, "Aplicații ale electroforezei capilare pentru caracterizarea speciilor complexe din mediu" – W.Garisson, Agenția de Protecție a Mediului, Athens, SUA, "Speciația și repartiția complecșilor în mediu" – L. Carreira, Universitatea din Georgia, Athens, SUA, "Combinarea cromatografiei pe strat subțire (TLC) cu MALDI–TOF–SM, o nouă frontieră a tehnicilor cuplate" – D. Hercules, Universitatea Vanderbilt, Nashville, SUA, "Precauții ale mediului în ceea ce privește produsele și protecția mediului în procese integrate" – A. A. Kettrup și colab., Institutul de Chimie Ecologică, Oberscheißheim, Germania.

România a fost prezentă la ISEAC '26 cu cinci lucrări, după cum urmează: "Degradarea chininei în soluții apoase diluate" – Daniela E. Cucu și C. Doneanu de la Institutul de Cercetări pentru Alimentație, București, "Validarea metodei de determinare a dimetoatului în apă folosind diluția izotopică – SM" – Monica Culea, I.Fenești, N.Palibroda de la Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară și Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca, "Analiza solului în cercetarea mediului" – Alexandra Vasu, Institutul de Cercetări de Pedologie și Agrochimie București, "Caracterizarea analitică a proceselor de epurare a apelor din industria petrochimică prin GC-MS" – Elisabeta Chirilă, Universitatea "Ovidius" Constanța, V. Magearu, Universitatea București, M. Drăghici, V. Rusu, A. Bleotu, Biotehnos S.A. București, "Monitorizarea urmelor de uraniu în râurile din România și Delta Dunării" – Adelina Sporea, Ilea Crăciun, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Metale Rare și Radioactive București și I. Chereji, S. Dreve, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară Cluj-Napoca.

Pe parcursul celor patru zile de desfășurare a simpozionului a existat o expoziție permanentă de materiale și aparatură de laborator, la care au participat 25 de firme.

Tendințele actuale și frontierele în chimia analitică a mediului au fost subliniate în conferința plenară de închidere a simpozionului „Probleme ale mediului în secolul XXI – o perspectivă analitică", susținută de dl.W.Garrison de la Agenția de Protecție a Mediului Athens, SUA.

Printre acestea, pot fi enumerate identificarea și înregistrarea tuturor analiților din mediu, iar pentru cei neidentificați, stocarea spectrelor în vederea unei identificări ulterioare și utilizarea a noi tehnici cuplate: LC–MS, LC–FT/IR, CE–MS, CE–FT/IR.

În încheierea simpozionului, dl.M.Grasserbauer a mulțumit tuturor participanților pentru contribuțiile aduse la dezvoltarea metodelor analitice aplicate pe probele de mediu și a anunțat că cel de-al 27-lea simpozion ISEAC '27 va avea loc în perioada 15-19 iunie 1997, la Jekyll Island în Georgia, SUA.

Elisabeta Chirilă

DOINA CARAVANIEZ
SILVIA PICIOREANU
DAN VÎRTOSU

Studiu potenţiometric - enzimatic comparativ privind activitatea biologică a unor insecticide organofosforice

C.Z.: 545.371:615.778

A potentiometric-enzymatic method of pH supervision in the acetylcholine - cholinesterase - inhibitor (insecticide) system was used for characterizing the biological activity of an organophosphoric insecticide in the enol-thiophosphates amides class.

Datorită posibilităţilor lor de inhibiţie colinesterazică, insecticidele organofosforice, ca şi cele carbamice, se situează în prezent printre principalele categorii de pesticide utilizate în practica agricolă. Acţiunea acestora, manifestată prin perturbarea mecanismului de transmitere a impulsului nervos, este explicată prin faptul că enzima (*E*) - acetilcolinesterază - este blocată sub forma unui complex inactiv cu inhibitorul (*EI*), aceasta nemaiputând cataliza reacţia de scindare hidrolitică a acetilcolinei [1]. Procesul poate fi schematizat prin următoarele reacţii, caracteristice mecanismului de inhibiţie competitivă a enzimei:

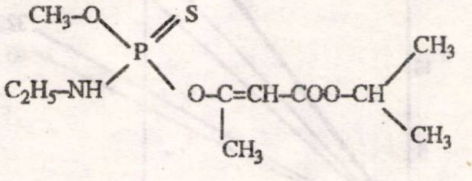
$$\text{Acetilcolină} + H_2O \xrightarrow{E} \text{Colină} + \text{Acid acetic} \qquad (1)$$

$$E + I \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} EI \xrightarrow{k_2} E + \text{Produşi} \qquad (2)$$

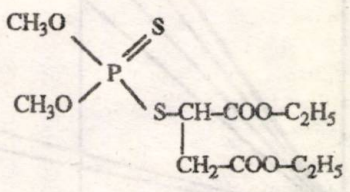
Reducerea activităţii normale a enzimei, ce poate fi corelată cu afinitatea inhibitorului respectiv pentru enzimă, constituie astfel o măsură a activităţii biologice a pesticidului studiat. Această activitate biologică este deseori exprimată în literatura de specialitate [2-4] printr-o mărime I_{50} care defineşte concentraţia de inhibitor, ce produce o reducere cu 50% a activităţii normale a enzimei.

Determinarea acestei valori sau a mărimii pI_{50}=-1gI_{50} prin diferite metode analitice cum ar fi metodele electrochimice (potenţiometrice [5,6], amperometrice [7,8], conductometrice [9]), spectrofotometrice [10] sau cromatografice [11], permite aprecierea eficacităţii biologice a insecticidului respectiv. Astfel, valori ale pI_{50} cuprinse în intervalul 2,3-8,3 indică structuri care pot prezenta eficacitate insecticidă [12], în timp ce compuşii cu pI_{50}>8,0 prezintă interes în măsura în care sunt mai rezistenţi la procesele metabolice sau manifestă un echilibru mai bun al caracterului lipofil/hidrofil.

Lucrarea de faţă urmăreşte determinarea activităţii biologice a unui insecticid organofosforic din grupa amidelor tiofosfaţilor de enol (I) printr-o metodă potenţiometric-enzimatică, studiul făcându-se comparativ cu Malationul (II), un alt insecticid organofosforic foarte utilizat în agricultură.



I



II (Malation)

Chim. DOINA CARAVANIEZ Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti; ing.Silvia PICIOREANU şi dr.chim.DAN VÎRTOSU - Universitatea Politehnică Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială

Principiul metodei

Metoda de analiză se bazează pe urmărirea vitezei de formare a acidului acetic într-un sistem termostatat format din acetilcolină (substratul natural), acetilcolinesterază (enzimă din ser normal de cal) şi un inhibitor de colinesterază (pesticid), cu ajutorul unui *p*H-metru dotat cu electrod combinat sticlă-calomel, conectat la un înregistrator.

Astfel, pentru o probă martor, ce nu conţine pesticid, viteza de formare a acidului acetic (ecuaţia 1) este maximă (panta curbei înregistrate *p*H(mV)-timp va fi cea mai mare), iar pe măsură ce concentraţia de inhibitor creşte, viteza de formare a acidului acetic scade, întrucât enzima este blocată de inhibitor sub forma unui complex de tip Michaelis (ecuaţia (2)), inactiv din punct de vedere catalitic pentru reacţia de hidroliză a acetilcolinei.

Din pantele curbelor *p*H-timp înregistrate pentru diferite concentraţii de inhibitor se pot calcula vitezele reacţiei enzimatice în absenţa (v_{max}) şi în prezenţa inhibitorului (v_i). Gradul de inhibiţie ($I\%$) este dat de relaţia:

$$I\% = \frac{v_{max} - v_i}{v_{max}} \cdot 100 \qquad (3)$$

În final, pentru a se putea face o apreciere relativă între posibilităţile de acţiune biologică a celor două insecticide tiofosforice s-a definit mărimea I_{50}, reprezentând cantitatea de pesticid care reduce cu 50% viteza normală de hidroliză a acetilcolinei.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat prin termostatarea la 30°C timp de 30 min, într-o celulă electrochimică a unui amestec format din: 1 ml soluţie benzenică de inhibitor (pesticid I), 0,2 ml apă de brom, 6,2 ml soluţie tampon Tris 0,02M (*p*H=8) şi 1 ml soluţie de acetilcolinesterază (obţinută prin diluarea a 15 ml ser normal de cal la 50 ml soluţie tampon Tris 0,02 M).

După trecerea perioadei de incubare, în celula electrochimică se introduce 1 ml soluţie 2% de clorură de acetilcolină în tampon Tris 0,02M şi se începe înregistrarea scăderii în timp a *p*H datorită formării acidului acetic. Determinările s-au realizat folosind diferite concentraţii de pesticid I, cuprinse între 2,5 µg - 40 µg.

În paralel s-a efectuat o determinare şi pentru o probă martor (în absenţa pesticidului), caz în care reacţia dintre enzimă şi substratul natural este inhibată.

Deoarece scăderea *p*H în condiţiile descrise este destul de lentă, pentru urmărirea reacţiei s-a folosit o metoda cinetică, conform căreia din pantele curbelor *p*H(mV)-timp înregistrate se calculează vitezele reacţiei enzimatice în absenţa şi în prezenţa inhibitorului. Se calculează apoi gradul de inhibiţie ($I\%$) conform relaţiei (3).

Determinări similare s-au efectuat şi pentru insecticidul Malation, în intervalul de concentraţii 5 µg-90 µg. Curbele de variaţie a *p*H înregistrate în aceste condiţii sunt prezentate în figura 1 (a, b).

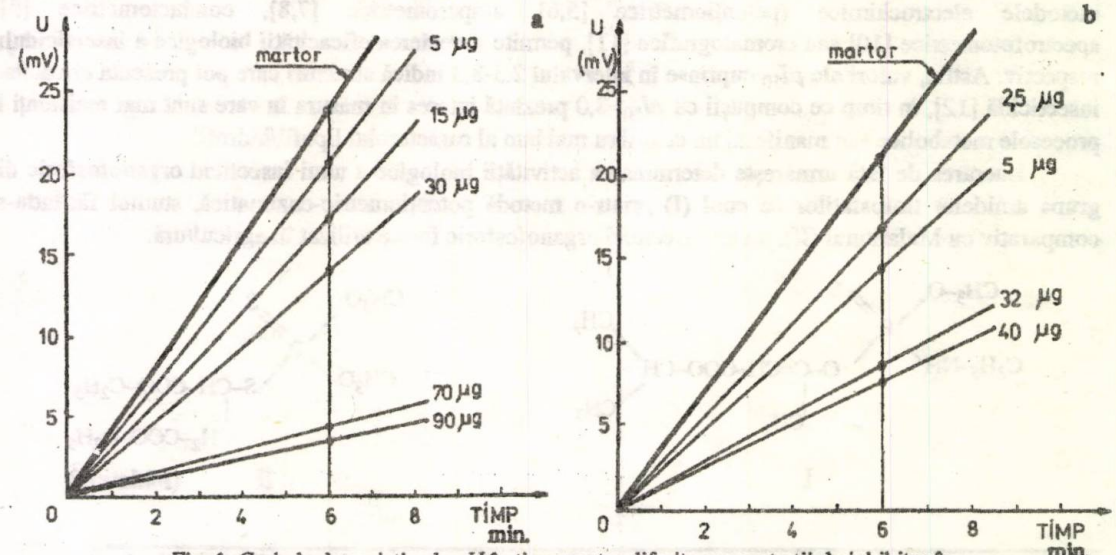


Fig. 1. Curbele de variaţie ale *p*H în timp pentru diferite concentraţii de inhibitor în cazul pesticidului I (*a*) şi Malationului (*b*)

Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale obţinute, precum şi valorile gradului de inhibiţie calculate pentru diferite concentraţii de pesticid sunt prezentate în tabelul1 (pentru pesticidul I) şi în tabelul 2 (pentru Malation).

Tabelul 1

VALORILE GRADULUI DE INHIBIŢIE PENTRU DIFERITE CONCENTRAŢII DE PESTICID I

Nr.crt.	Concentraţie inhibitor	Viteza, v_i	Grad de inhibiţie, $I\%$
1	Proba martor	3,62 (v_{max})	-
2	2,5 µg	2,88	20,44
3	5,0 µg	2,43	32,87
4	32,0 µg	1,40	61,32
5	40,0 µg	1,35	62,70

Tabelul 2

VALORILE GRADULUI DE INHIBIŢIE PENTRU DIFERITE CONCENTRAŢII DE MALATION

Nr.crt.	Concentraţie inhibitor	Viteza, v_i	Grad de inhibiţie, $I\%$
1	Proba martor	4,07 (v_{max})	-
2	5 µg	3,45	15,23
3	15 µg	2,95	27,50
4	30 µg	2,35	42,20
5	70 µg	0,80	80,22
6	90 µg	0,65	84,03

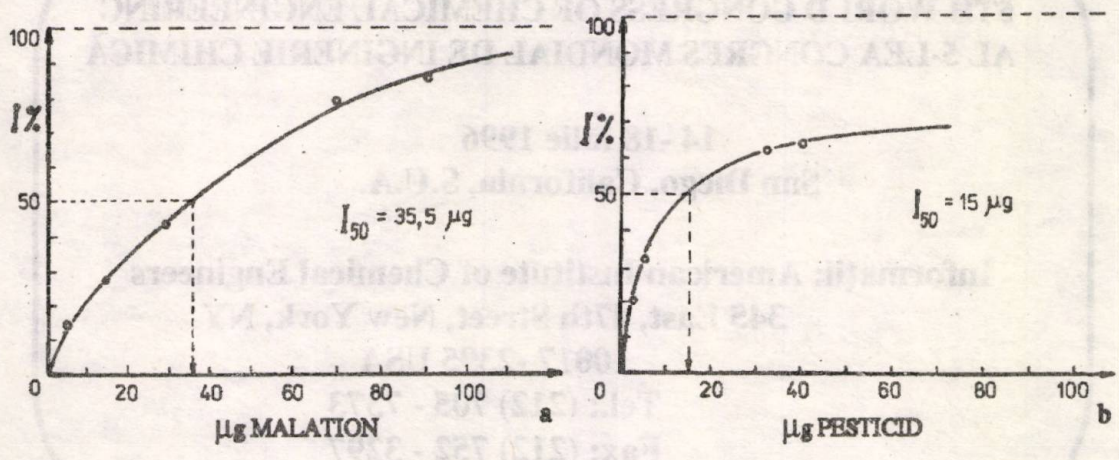


Fig.2. Dependenţa gradului de inhibiţie de concentraţia de inhibitor pentru pesticidul I (*b*) şi pentru Malation (*a*)

Valorile gradului de inhibiție ($I\%$) obținute pentru cele două insecticide tiofosforice au fost utilizate apoi la estimarea valorilor I_{50}. În acest scop s-au trasat dependențele $I\%$ = f(concentrație inhibitor), prezentate în figura 2 (a, b). S-au obținut astfel:

$$I_{50} \text{ (Pesticid I)} = 15 \text{ µg } (pI_{50} = 4{,}82)$$

$$I_{50} \text{ (Malation)} = 35{,}5 \text{ µg } (pI_{50} = 4{,}45)$$

Compararea celor două valori I_{50} obținute pentru insecticidul I și Malation arată o activitate anticolinesterazică mult mai bună a insecticidului I și deci o eficacitate biologică mult mai ridicată a acestuia.

Concluzii

Studiul a urmărit caracterizarea activității biologice a unui insecticid organofosforic din grupa amidelor tiofosfaților de enol, comparativ cu un alt insecticid organofosforic, cu proprietăți cunoscute, folosind o metodă potențiometric-enzimatică.

Rezultatele evidențiază o bună eficacitate biologică a insecticidului studiat, valorile I_{50} obținute fiind în concordanță cu valorile DL_{50} existente în literatură pentru cele două produse.

Metoda permite efectuarea unor studii de activitate anticolinesterazică și pentru alte substanțe noi, cu potențiale proprietăți insecticide.

Bibliografie

1. MATOLCSY,G., NADASY,M. și ANDRISKA,V., Pesticide Chemistry, Academiai Kiado, Budapesta, 1988
2. METCALF,R.L. și FUKUTO,T.R., J.Agr.Food Chem., **15**, 1967, p.1022
3. METCALF,R.L., FUKUTO,T.R. și WILKINSON,C., J.Agr. Food Chem., **14**, 1966, p.555
4. GOLDBLUM,A. și YOSHIMOTO,M., J.Agr. Food Chem., **29**, 1981, p.277
5. GIBSON,K. și GUILBAULT,G.G., Anal.Chim.Acta, **76**, 1975, p.2
6. GOODSON,L.H. și JACOBS,W.B., Methods Enzymol., **44**, 1976, p.647
7. RAZUMAS,V., Environm. Sci.Technol., **15**, 1981, p. 360
8. KULYS,J., Anal.Lett., **14**, 1981, p.374
9. GUILLEMIN,M.T. și WALBOCH,J., Anal.Lett., **15**, 1982
10. BROWN,H.D., Biochim.Biophys.Acta, **629**, 1980, p. 195
11. SOMORIN,O, Anal.Biochem, **88**, 1978, p.442
12. CHIRIAC, A., CIUBOTARU,D., SZABADAI,Z. și VÂLCEANU, R., Rev.Roum.Biochim., **12**, 1975, p. 143

Intrat în redacție : 8. III. 1993

5TH WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING
AL 5-LEA CONGRES MONDIAL DE INGINERIE CHIMICĂ

14 -18 iulie 1996
San Diego, California, S.U.A.

Informații: American Institute of Chemical Engineers
345 East, 47th Street, New York, NY
10017 -2395 USA
Tel.: (212) 705 - 7373
Fax: (212) 752 - 3297

PAVEL PETROV
RADU VÂLCEANU
FLORIN-IOSIF VLAD
SOREL MUREŞAN

Compuşi organofosforici cu elemente structurale de tip β-cianoetil

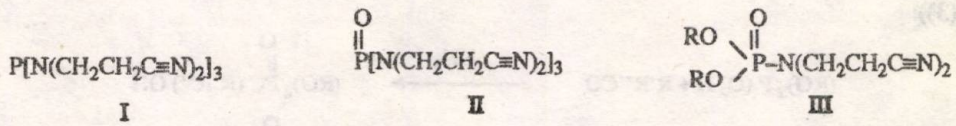
II. Sinteze de O,O-dialchil-N,N-bis (β-cianoetil) amino-alcanfosfonat

C.Z.: 661.718.1

The paper describes a method for the O,O-dimethyl-N,N-bis(β-cyanoethyl) amino-methanophosphonate preparation, following the Kabachnik-Fields type reaction between: dimethylphosphite, formaldehyde and N,N-bis (β-cyanoethyl) amine. In the optimum management of a synthesis process it is essential to inhibit the secondary, dimethylphosphite hydrolysis reaction, by avoiding the water presence in the reacting system during the dialkyphosphite addition. Thus we proceeded to the methanol esterification of the methylhydroxylamine resulting from the N,N-bis (β-cyanoethyl) amine and formaldehyde reaction.

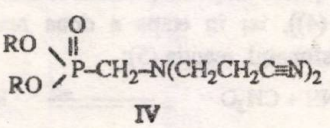
Într-o lucrare precedentă s-a prezentat importanţa cunoaşterii sinergismului dintre fosfor şi alte elemente active (azot, clor, fluor, sulf) ce intră în constituţia unor compuşi organofosforici, în vederea obţinerii unor sisteme reactive ce pot influenţa procesele de combustie, sau a unor aditivi pentru carburanţi, lubrifianţi, ignifuganţi şi stabilizatori pentru polimeri [21].

Pentru studiul comparativ al influenţei structurii chimice în manifestarea efectului sinergetic dintre fosfor şi azot s-a procedat la sinteza unor compuşi cu elemente structurale de tip β-cianoetil din clasa fosfon- şi fosfor-triamidelor şi respectiv din clasa diestero-fosfor-monoamidelor, compuşi care pot fi reprezentaţi prin formulele I, II şi III:



I II III

În această lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale privind sinteza O,O-dialchil-N,N-bis (β-cianoetil) aminoalcanfosfonaţilor reprezentaţi prin formula generală IV:



IV

unde, *R* este rest alchilic.

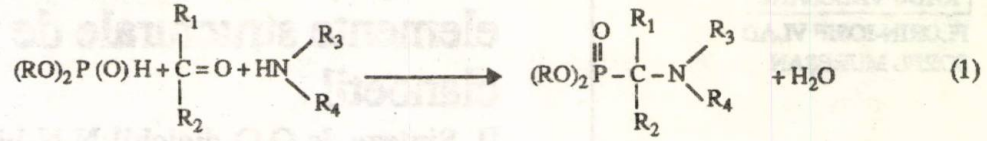
Metoda generală de sinteză a dialchilaminoalcanfosfonaţilor se bazează pe reacţia Kabachnik-Fields dintre un dialchilfosfit, o combinaţie carbonilică şi o amină secundară [1,2].

Chimismul reacţiei dintre un dialchilfosfit, compusul carbonilic şi o amină secundară

Sinteza α-aminoalchilfosfonaţilor prin reacţia dialchilfosfiţilor cu compuşi carbonilici şi amine, a fost studiată independent de către Kabachnik şi Medvedi [1] şi respectiv Fields [2]. Reacţia globală poate

Ing. PAVEL PETROV, S.C. UTT S.A. Timişoara; ing. FLORIN-IOSIF VLAD,
ing. SOREL MUREŞAN, Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială

fi reprezentată de ecuația (1):



(1)

unde: R_1 și R_2 pot fi identici sau diferiți: H, alchil, aril;

R_3 și R_4 pot fi identici sau diferiți: H, alchil, aril;

R = rest alchil.

Reacția Kabachnik-Fields poate decurge în condiții blânde printr-o simplă încălzire de scurtă durată a reactivilor în solvenți sau în absența solvenților. Randamentele în α-aminoalcanfosfonați variază în limite foarte largi în funcție de structura reactanților inițiali. Utilizând diferite componente de reacție se pot obține diferite variante structurale de combinații α-aminoalcanfosfonice.

Drept componente aminice se pot folosi:

- amoniac [1], amine alifatice primare și secundare [2], alchilen-diamine și alchilen-poliamine [5], amine aromatice și heterociclice [5,6-8], alcan-diamine [5,9-11], amine funcționale substituite [5,12-14], imidazoline [15].

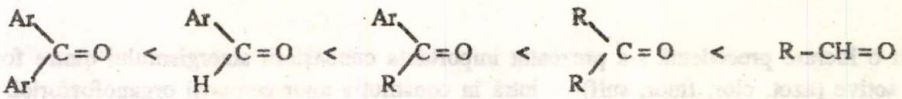
Drept compuși organofosforici se pot folosi:

- dialchilfosfiți [1,16,17], etilenclorfosfitul [18], 1,2-propilenglicol-diclorfosfitul, aminoalcanfosfonați [19].

Drept componente carbonilice se pot folosi:

- formaldehida și paraformaldehida [5], aldehide alfatice aciclice, cetone [20], aldehide aromatice [1].

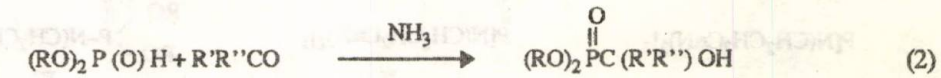
În reacția Kabachnik-Fields activitatea compușilor carbonilici crește în seria:



Mecanismul reacției Kabachnik-Fields

Deși în multe privințe mecanismul reacției Kabachnik-Fields este asemănător mecanismului reacției Mannich [22], totuși, se pot formula două variante diferite de desfășurare a reacției:

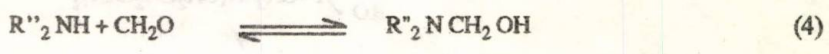
Varianta (A) presupune în prima etapă adiția dialchilfosfitului la combinația carbonilică sub influența catalitică a amoniacului (reacția (2)), iar în etapa a doua aminarea α-hidroxi-alchilfosfonatului, (reacția (3)):



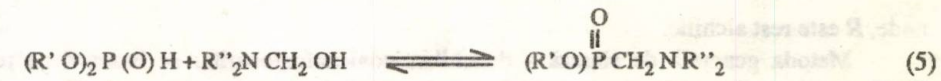
(2)

(3)

Varianta (B) presupune în prima etapă adiția aminei la formaldehidă cu formarea intermediarului N-alchil-hidroxilaminei (reacția (4)), iar în etapa a doua reacția intermediarului cu dialchilfosfitul, rezultând dialchil-amino-metanfosfonatul, reacția (5):

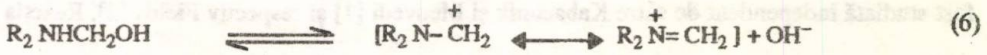


(4)

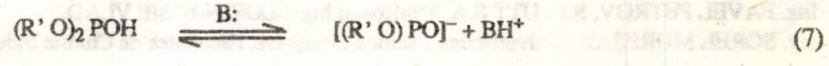


(5)

Pe baza acestor scheme, reacția studiată trebuie încadrată în categoria reacțiilor de tip Michaelis-Becker, în care amina catalizează formarea unui anion dialchilfosfit, puternic nucleofil, iar ruperea legăturii C-OH din α-alchil-hidroxilamină generează un carbocation stabil [3,4], (ecuațiile (6)-(8)):



(6)



(7)

$$[(R'O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}:]^- + R_2N\overset{+}{-}CH_2 \longrightarrow [(R'O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}CH_2NR_2 \quad (8)$$

Studiul experimental prezentat descrie sinteza unui dialchilaminoalcanfosfonat pe baza reacţiilor dintre un dialchilfosfit, formaldehidă şi N,N-bis (β-cianoetil) amină, conform schemei (9) şi (10):

$$HN(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_2O \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \quad (9)$$

$$(H_3CO)_2P(O)H + HO\text{-}CH_2\text{-}N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \xrightarrow{-H_2O} (H_3CO)_2P(O)\,CH_2N\,(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \quad (10)$$

Partea experimentală

În sinteză s-a folosit o soluţie toluenică de dimetilfosfit (Staţie pilot UTT Timişoara), iar drept componentă carbonilică formaldehida, sub formă de soluţie apoasă, (formol 27-37%), respectiv paraformaldehidă 93% (Combinatul Chimic Victoria). Dimetilfosfitul s-a analizat gaz cromatografic, folosind un cromatograf tip Carlo-Erba T prevăzut cu detector catarometric. S-a folosit o coloană de sticlă de lungime l =1,2 m şi diametru interior ϕ=4 mm, umplută cu dodecilftalat 10% pe Chromosorb AW-DMCS de 80-100 mesh. Condiţiile de analiză: T_{inj}=120°C, T_{det}=160°C, T_{col}=110°C, debit gaz purtător (H_2)=80 ml/min.

Drept componentă aminică s-a utilizat N,N-bis (β-cianoetil) amină în amestec cu N,N,N-tris (β-cianoetil) amină, aşa cum rezultă din reacţia de β-cianoetilare a amoniacului cu acrilonitril (Staţia pilot UTT Timişoara).

Sinteza O,O-dimetil-bis (β-cianoetil) aminometanfosfonatului

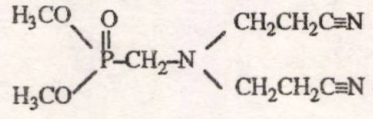
Varianta I s-a bazat pe reacţia dintre N,N-bis (β-cianoetil)-amină, soluţie formol 37% şi dimetilfosfit.

Într-un balon de sticlă de 250 ml prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare şi refrigerent de reflux se introduc 100 g soluţie apoasă de formol 37% la temperatura de 40°C. Timp de 3 h, sub agitare, se adaugă 1,2 mol de N,N-bis (β-cianoetil) amină astfel încât temperatura masei de reacţie să nu depăşească 40-43°C. Masa de reacţie se menţine sub agitare timp de 2 h pentru perfectare, după care se distilă sub vid. Peste reziduul rezultat de la distilare se adaugă soluţia toluenică de dimetilfosfit; raportul molar [N,N-bis (β-cianoetil) amină-N-metilolată:dimetilfosfit] = 1:1. Sistemul de reacţie astfel obţinut se menţine sub agitare la 50°C timp de 3 h, după care masa finală de reacţie se distilă sub vid. Produsul obţinut este un lichid uleios, vâscos, de culoare slab gălbuie. Randamentul faţă de dimetilfosfit este de 90%. Conţinutul în fosfor al produsului final de reacţie, O,O-dimetil-N,N-bis (β-cianoetil) aminoalcanfosfonat, este de P_{exp} = 12,4% faţă de P_{calc} = 12,6% (corespunzător fomulei moleculare $C_9H_{16}N_3O_3P$).

Varianta II s-a bazat pe reacţia dintre N,N-bis (β-cianoetil)-amină, paraformaldehidă şi dimetilfosfit.

Într-un balon de sticlă de 2 l prevăzut cu agitator, termometru, pâlnie de picurare şi refrigerent de reflux se introduc 500 ml metanol şi 100 g paraformaldehidă 93%. Amestecul de reacţie se încălzeşte până la 40°C, după care se adaugă 3 mol de N,N-bis (β-cianoetil) amină în amestec cu N,N,N-tris (β-cianoetil) amină (raport molar 10:1) şi 750 ml soluţie toluenică de dimetilfosfit 440 g/l. Se continuă încălzirea până la 50°C, menţinându-se agitarea timp de o oră, după care amestecul final de reacţie se distilă sub vid. Randamentul în produsul principal, O,O-dimetil-N,N-bis (β-cianoetil)-aminoalcan-fosfonat este de 90% faţă de N,N-bis (β-cianoetil) amina.

Spectrul IR al produsului s-a efectuat pe un spectrofotometru IR 75 (Karl Zeiss Jena) punându-se în evidenţă următoarele benzi caracteristice: 1460 cm^{-1} (H_3C–O–P); 1440 cm^{-1} (P–CH_2); 1230 cm^{-1} (P=O) şi 2950-3550 cm^{-1} (C≡N,) ceea ce a confirmat structura:



Rezultate şi discuţii

Reacţia de tip Kabachnik-Fields dintre N,N-bis (β-cianoetil) amină, formaldehidă şi dimetilfosfit trebuie condusă în două etape:

- în prima etapă are loc metilolarea N,N-bis (β-cianoetil) aminei cu soluţie formolică, urmată de

eliminarea apei din sistem, pentru a reduce ponderea reacției secundare de hidroliză a dimetilfosfitului, (reacția (11)):

$$(H_3CO)_2P(O)H + 3H_2O \longrightarrow 2H_3C\text{–}OH + H_3PO_3 \qquad (11)$$

Adăugarea de metanol într-o etapă anterioară adăugării dialchilfosfitului duce la o îmbunătățire substanțială a randamentului prin defavorizarea reacției secundare (11). Prin adăugare de metanol chimismul reacției se poate reprezenta prin ecuațiile (12) și (13).

$$HN(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_2O \longrightarrow HO\text{–}CH_2\text{–}N(CH_2CH_2CN)_2 \qquad (12)$$

$$HO\text{–}CH_2\text{–}N(CH_2CH_2CN)_2 + CH_3OH \rightleftharpoons H_3COCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + H_2O \qquad (13)$$

- în etapa a doua are loc condensarea dimetilfosfitului cu metoxi-N,N-bis (β-cianoetil)-metilamină, (ecuația (14)):

$$(H_3CO)_2P(O)H + H_3COCH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 \longrightarrow (H_3CO)_2P(O)CH_2N(CH_2CH_2C{\equiv}N)_2 + CH_3OH \qquad (14)$$

Concluzii

Studiul prezintă variantele optime de sinteză a unor compuși organofosforici conținând elemente structurale de tip β-cianoetil pe baza reacției dintre dimetilfosfit, formaldehidă și N,N-bis (β-cianoetil) amină. Prezența grupei β-cianoetil conferă substratului proprietăți de intermediar pentru diverse clase de compuși organofosforici. Pe baza rezultatelor obținute s-a demonstrat influența apei în apariția unor reacții secundare de descompunere a dimetilfosfitului, ceea ce demonstrează necesitatea evitării acesteia în sistemul de reacție prin eterificarea metil-hidroxilaminei cu metanol.

Bibliografie

1. KABACHNIK, M. și MEDVENI, T. Ia., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **83**, 1952, p. 689
2. FIELDS, E.K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1528
3. KORSHUNOV, M.A. și KUZEVLEVA, R.G., Zh. Obsch. Khim., **38**, 1968, p. 2548
4. KOSOLAPOFF, G.N., Organic Phosphorus Compounds, 7, John Willey & Sons., New-York, 1976
5. MOEDNNITZER, K. și IRENI, R.R., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 163
6. SINFIELD, W.N., JUNGERMANN, E. și GUTTMAN, A.T., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4088
7. RODNEY, M.D., Brevet SUA 2959590, 1960; Ref. Zh. Khim., 1962, 5 I 379
8. BEDONORE, D., Brevet SUA 3720489, 1973; C.A. **78**, 159670, 1973
9. BECK, T.M., STEMM, U. și SORTOCK, G.E., Brevet URSS 318224, 1972; Ref. Zh. Khim., 1976, 13 N 151P
10. CURTIUS, P. și ULRICH, H., Brevet SUA 3905922, 1975; Ref. Zh. Khim., 1976, 13 N 151P
11. MILTON, B.T. și STANLEY, M., Brevet SUA 3555124, 1971; C.A. **74**, 76257, 1971
12. KABACHNIK, M.I., MEDVEDI, T. Ia., KOZLOVA, C.K. și BELEBUHA, V.S., Izvest. Akad. SSSR Otdel. Khim. Nauk., 43, 1960, p. 165
13. KIREEVA, A. Yu., JADANOV, B.V., SIDERENKO, V.V. și DIETLOVA, N.M., Zh. Obsch. Khim., **43**, 1973, p. 2508
14. IRANI, R.R., Brevet SUA 3455675, 1969; Ref. Zh. Khim., 1970, 13 N 786P
15. REBOWN, N.J. și JONES, E.E., Brevet SUA 3322863, 1967; C.A. **67**, 54261, 1967
16. PUDOVIK, A.N. și EVSTAFIEV, G.I., Zhur. Obsch. Khim., **34**, 1964, p. 890
17. KOCHIMAN, W., GUNTER, E. și ROTHLING, T., Z. Chem., **5**, 1976, p. 184
18. KRUEGER, F. și BAUER, L., Brevet SUA 3832393, 1974; C.A. **82**, 112160, 1975
19. ISSLEIB, K. și HONNIG, R., Z. Chem., **4**, 1976, p. 150
20. PECK, D.R. și HUDSON, D., Brevet Anglia, 1142294, 1969
21. PETROV, P., VLAD, F., MUREȘAN, S. și VÂLCEANU, R., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 2, 1996, p. 134
22. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, ed. VIII, I, Ed. Didactică și Pedagogică, 1980, p. 695

Intrat în redacție: 18.VIII.1994

VASILE DINOIU
DAN FLORESCU
CHIRIACA STĂNESCU

Relaţia dintre structura chimică şi performanţele antioxidante şi stabilitatea termică ale unor dialchil(aril) ditiofosfaţi de zinc (ZnDTP)

C.Z.: 66.094.382

The antioxidant and thermal stability of some dialkyl and diaryldithiophosphates (ZnDTP) have been studied. The influence of the nature of alcohol group from the structure of aditive upon the oxidation stability of lubricating oils have been evaluated too.

Dialchil şi diarilditiofosfaţii metalici, în particular cei de zinc (ZnDTP), au fost studiaţi şi folosiţi la lubrifierea uleiurilor de peste patruzeci de ani. Avantajul acestor compuşi este acela că ei conferă proprietăţi multiple de antiuzură şi extremă presiune, de detergent şi antioxidant, uleiurilor pe care le aditivează.

Alte avantaje deloc neglijabile, din punct de vedere practic, constau în stabilitatea lor termică acceptabilă, în toxicitatea moderată, uşurinţa stocării şi aplicării lor, în preţul lor relativ scăzut şi în proporţia mică în care sunt folosiţi, care nu depăşeşte 2% în uleiurile lubrifiante.

Acţiunrea antiuzură a ditiofosfaţilor de zinc se explică prin formarea unui film ce este absorbit de suprafaţa metalică, protejând-o de atacul corosiv al produşilor rezultaţi în urma oxidării hidrocarburilor din compoziţia uleiurilor.

În tabelul 1 se prezintă reactanţii şi condiţiile experimentale folosite la sinteza acizilor alchil(aril) ditiofosforici.

În tabelul 2 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale ZnDTP.

Tabelul 1

Nr.crt.	Alcoolul (fenolul) folosit	Reactanţi		Timp de reacţie, h	Temperatura de reacţie, °C	Aciditate, mgKOH/g
		ROH g(4 moli)	P_2S_5 g(1 mol)			
A	Izooctanol	520	222	4	80-90	147
B	Izobutanol 50% Nonilfenol 50%	195 113	222	9	80-120	163
C	Metilenbisfenol	904	222	8	80-90	157,5
Pllo	Izooctanol 40% Izobutanol 60%	124 112	222	8	80-90	168

Dr.ing. VASILE DINOIU, ing.DAN FLORESCU şi ing. CHIRIACA STĂNESCU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A.Ploieşti

Tabelul 2

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE ZnDTP STUDIAȚI

Nr.crt.	Alcooli alchilfenoli corespunzători	S		P		Zn		Temperatura de descompunere
		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	
A	Izooctanol	12,71	16,69	6,73	8,04	7,85	8,43	200
B	Izooctanol 50% Nonilfenol 50%	13,63	13,46	6,20	6,52	8,15	6,94	100
C	Metilenbisnonilfenol	10,29	11,04	5,12	5,42	4,9	5,6	160
Pllo	Izooctanol 40 Izobutanol 60	15,4	19,72	8,3	9,4	8,4	9,08	160

Evaluarea capacității performante a aditivilor sintetizați

Evaluarea acțiunii antioxidante a aditivilor sintetizați s-a realizat prin testarea performanțelor de laborator la nivel de formulare ulei de motor monograd Super 2.

Prezența antioxidantului testat a fost în concentrație de 1,5%, iar evaluarea s-a făcut comparativ cu o formulare clasică cu antioxidantul tip P110.

Uleiurile formulate cu antioxidanții sintetizați au fost supuse testului de oxidare în strat subțire ("plan înclinat") care încearcă să reproducă condițiile de formare a depunerilor în timpul funcționării motorului și dă informații în ceea ce privește detergența lubrifiantului. Încercarea constă în contactul probei, în film subțire, timp de 8 h cu o placă de oțel inoxidabil, încălzită la 315°C.

Prin cântăriri succesive ale "lacului" depus pe placă și în funcție de cantitatea depusă se determină rezistența la oxidare, cu cât cantitatea de lac depusă este mai mare, cu atât este mai mică rezistența la oxidare și detergența uleiului.

O altă metodă de testare, la care au fost supuse uleiurile formulate cu acești aditivi, a fost metoda de "cocsare". Se face o evaluare a performanțelor termooxidante și detergente, în paralel cu puterea de neutralizare conferită prin aditivare. Varianta de testare este denumită "Panel Cocking Test" și constă într-o placă de aluminiu înclinată, încălzită la 315°C, care este stropită continuu timp de 8 h cu uleiul din cuva aparatului. În vederea stabilirii puterii de neutralizare, o altă probă se testează în aceleași condiții, în prezență de acid ditiofosforic.

În această lucrare s-a studiat influența naturii chimice a radicalului derivat de alcool (fenol) asupra timpului de reacție și a acidității în reacția de obținere a acizilor ditiofosforici, precum și relația dintre proprietățile EP-AW (extremă presiune - antiuzură) ale ZnDTP și structura chimică a radicalilor organici.

Lucrările lui Rowe și Dickert [1] au arătat că proprietatea antiuzură este cu atât mai mare cu cât stabilitatea termică a ZnDTP este mai joasă. Nici un metal nu poate oferi optimum parametrilor de aditivare, dar ZnDTP este cunoscut ca fiind cel care oferă cel mai bun compromis între diferitele proprietăți.

O serie de teste efectuate de Larson [2] au arătat că ZnDTP, derivat de la doi alcooli secundari, are proprietăți de antiuzură mai bune decât dacă atomul de fosfor este legat de radicali de aceeași natură.

Forbes, Allum și Silver [3] au arătat, studiind proprietatea de extremă presiune folosind mașina cu patru bile, că natura substituenților pentru atomii de fosfor are o mare influență asupra acesteia, dar radicalii provenind de la alcoolii secundari conferă un ușor efect pozitiv.

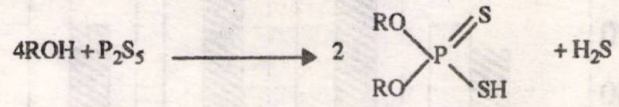
Iayne și Elliot [4] studiind, de asemenea, proprietățile EP-AW ale ZnDTP pe mașina cu patru bile, nu au remarcat nici o diferență între ZnDTP derivați de la alcoolii primari sau secundari, lucru observat și de Zamberlin Mikac-Cergolj și Bencetic [5].

Testele efectuate de Iayne și Elliot [4] au arătat că dialchil ZnDTP are o capacitate performantă mai înaltă decât diaril ZnDTP, iar amestecurile de alchil și aril ZnDTP au o capacitate intermediară.

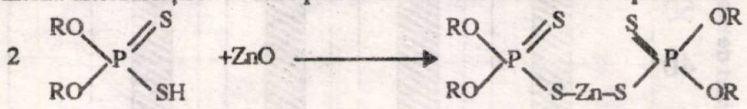
Partea experimentală

Au fost sintetizaţi patru ditiofosfaţi de zinc (ZnDTP) în două etape:

Etapa 1. Sinteza acizilor alchil (aril) ditiofosforici



Etapa 2. Sinteza ditiofosfaţilor de zinc prin neutralizarea acizilor corespunzători cu ZnO.



(ZnDTP)

Puterea de dispersie a amestecurilor s-a studiat prin metodele MA061 şi MA063. Metoda MA061 este cea mai severă folosind drept contaminant, în afară de şlam şi apă (cazul metodei MA063), monoetilenglicolul în diferite concentraţii, la temperaturi cuprinse între 20-200°C.

Rezultatele testelor sunt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

Probă	Plan înclinat (315°,8 h),mg	Cocsare(315°,8 h)		MA061		MA063	
		fără acid, mg	cu acid, mg	Σn	$\bar{n}$	Σn	$\bar{n}$
A+ulei*	11,8	28	76	659	82	333	83
B+ulei*	23	11,5	9	635	79	326	82
C+ulei*	32	1,5	23,5	559	70	305	76
P110 +ulei	14,5	32,3	49	539	67	283	71

ulei* = ulei monograd Super 2; formularea s-a făcut în prezenţă de 1,5% aditiv

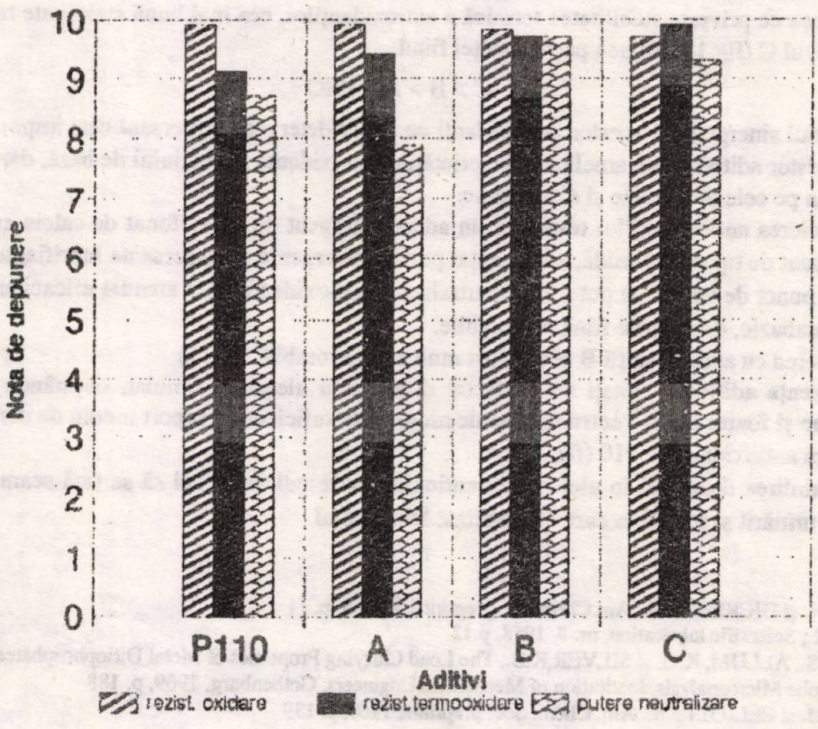


Fig.1 Rezistenţa la oxidare, termooxidare şi puterea de neutralizare a uleiurilor formulate cu aditivii studiaţi

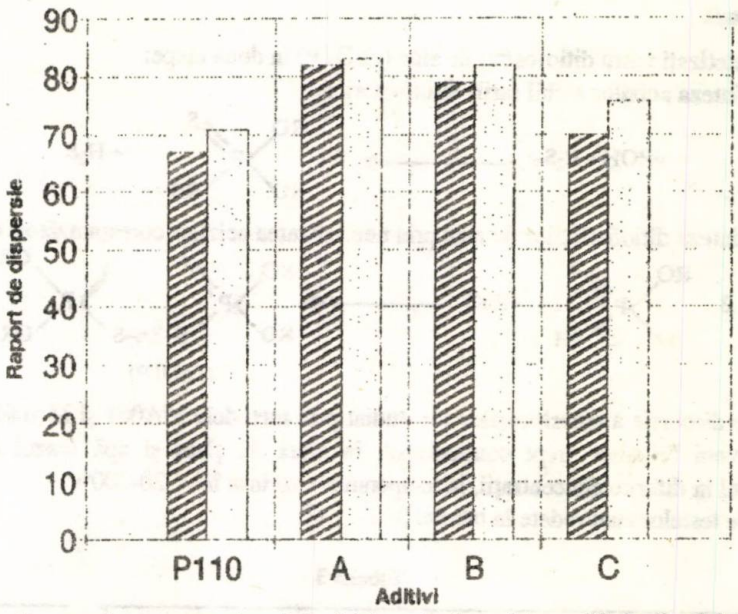


Fig.2. Teste de dispersanţă pentru amestecuri de ulei de motor formulate cu diferite tipuri de antioxidanţi

MA061 MA063

Pentru a avea o imagine asupra comportării adivilor antioxidanţi studiaţi, s-a recurs la reprezentarea grafică (fig. 1 şi 2).

În coordonatele graficelor s-a utilizat ca parametru nota de depunere prin care se apreciază gradul de rezistenţă termooxidantă şi tendinţa de formare a lacului în motor. Scara valorică este de la 1 la 10, nota de depunere de 9,9 corespunzând la o depunere pe motor mai mare de 10 mg/cm^2, iar nota 0 la o depunere pe motor mai mare de 10 mg/cm^2.

Se adimte la testarea pe motor amestecuri cu o notă de depunere de minim 8,5.

Rezultatele testelor formulării cu diferite tipuri de aditivi antioxidanţi permit următoarele concluzii:

- Antioxidanţii sintetizaţi conferă amestecurilor formulate rezistenţa ridicată la oxidare comparabilă cu cea oferită la antioxidantul luat ca etalon, PIlo (fig. 1) şi anume : PIlo, A ≥ B > C.

- În ceea ce priveşte stabilitatea termică a antioxidanţilor, cea mai bună stabilitate termooxidantă o prezintă aditivul C (fig.1), ordinea performanţei fiind:

$$C > B > A > PIIO$$

- Efectul sinergetic al acestor antioxidanţi cu aditiv detergent-dispersant este important de stabilit. Asocierea acestor aditivi poate amelioara proprietăţile antioxidante ale uleiului de bază, dar în acelaşi timp poate suprima pe cele detergente şi dispersante.

- Asocierea antioxidanţilor testaţi cu un aditiv detergent de tip sulfonat de calciu suprabazic şi un aditiv dispersant de tip succinimidă, a influenţat pozitiv detergenţa şi dispersanta lubrifiantului.

- Din punct de vedere al puterii de neutralizare, antioxidantul A a atenuat eficacitatea sulfonatului de calciu suprabazic, depunerile fiind apreciabile.

Asocierea cu antioxidanţii B şi C a fost mult mai favorabilă (fig. 1)

- Prezenţa aditivilor testaţi nu a afectat dispersanta uleiului formulat, obţinându-se rapoarte de dispersie bune şi foarte bune. Pentru un ulei de motor este suficient un raport mediu de dispersie, nivel pe care îl asigură antioxidantul P110 (fig. 2).

La stabilirea dozajului în ulei pentru antioxidanţii testaţi va trebui să se ţină seama de nivelul de performanţă urmărit şi scopul în care este utilizat lubrifiantul.

Bibliografie

1.. ROWE, C.N. şi DICKERT, J.J., Am.Chem.Soc.preprint 10, 1965, p. 71
2. LARSON, R., Scientific lubrication, nr. 8, 1958, p.12
3. FORBES,E.S., ALLUM, K.G. şi SILVER,K.B., The Load Carrying Properties of Metal Ditiophosphates:Application of Electrod Probe Microanalysis, Institution of Mechanical Engineers, Gothenburg, 1969, p. 188
4. JAYNE,G.J.J. şi ELLIOTT J.S., Am. Chem. Soc. preprints, 1960, p. 139

Intrat în redacţie : 4.IV.1995

ION CIOCÂZANU
VIORICA MELTZER
FRANCISC POTMISCHIL

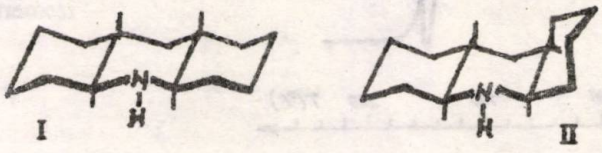
Studiul prin analiză termică a izomerilor *trans, sin, trans* şi *trans, anti, cis* tetradecahidroacridina

C.Z.: 547.835

The paper studied, by thermogravimetric and thermodifferential analysis, the trans, sin, trans (4 a α, 8 a α, 9 a β, 10 a α) and trans, anti, cis (4 a α, 8 a α, 9 a β, 10 a α) isomers of the tetradecahydroacridine.

The analysis of these products thermogravimetric and thermodifferential curves showed: the temperature the thermal decomposition is initiated at, the temperature where the thermal decomposition reaction rate is the highest, the degree of compounds decomposition, as well as the kinetic parameters - activation energy and kinetic order of the thermal decomposition reactions.

Compuşii studiaţi în această lucrare sunt din clasa tetradecahidroacridinei. Astfel sunt reţinuţi pentru studiu izomerii *trans, sin, trans* (I) şi *trans, anti, cis* (II) ai tetradecahidroacridinei.



I II

Sunt prezentate date privind comportarea termică a acestor compuşi. În lucrări anterioare s-au determinat căldurile de combustie [$\Delta_c H$ (s, 298,15 K)] şi de formare [$\Delta_f H$ (s, 298,15 K)] în stare de referinţă pentru compuşii I şi II [1], căldurile de sublimare [$\Delta_{sub} H$ (298,15 K)] şi căldurile de formare în stare de gaz ideal [$\Delta_f H$ (g, 298,15 K)] pentru aceiaşi compuşi I şi II [2].

Datele de analiză termogravimetrică au fost interpretate cu ajutorul unei metode diferenţiale neizoterme [3].

Energia de activare (ΔE^*), ordinul de reacţie (n), variaţia masei cu temperatura [$W = f(T)$] şi dependenţa $dW/dt = f(T)$, conform acestei metode, sunt corelate prin relaţia:

$$-\frac{\Delta E^*}{2,303R}\Delta(1/T)/\Delta \lg W_r = -n + \Delta \lg dW/dt/\Delta \lg W_r$$

unde W_r este scăderea relativă a masei de probă la timpul t, şi este definită prin $W_r = W_\infty - W$, în care W_∞ este masa probei la sfârşitul procesului de descompunere, iar W este masa probei la momentul t.

Relaţia precedentă redă ecuaţia unei drepte în coordonate $\Delta \lg dW/dt/\Delta \lg W_r = f[\Delta(1/T)/\Delta \lg W_r]$.

Mărimile W, W_∞ şi dW/dt se extrag direct din curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale obţinute experimental.

Rezultate şi discuţii

Sinteza şi purificarea compuşilor studiaţi în această lucrare au fost descrise într-o altă lucrare [4].

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială s-a realizat pe o balanţă Perkin-Elmer model TGS-2. Determinările s-au efectuat în atmosferă de argon, şi în regim dinamic de temperatură (10°C/min). Probele de substanţă au fost de 2-4 mg.

Dr.chim. ION CIOCÂZANU, dr.chim. VIORICA MELTZER şi dr.chim. FRANCISC POTMISCHIL, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Curbele termogravimetrice [$W = f(T)$] şi termodiferenţiale [$dW/dt = f(T)$] pentru cei doi izomeri sunt prezentate în figurile 1 şi 2.

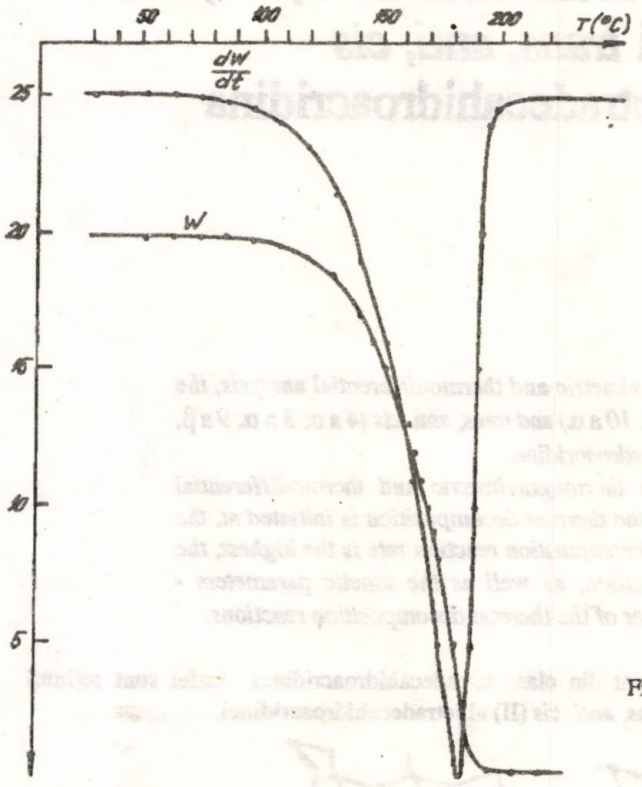


Fig. 1. Curbele termogravimetrice [$W = f(T)$] şi termodiferenţiale [$dW/dt = f(T)$] pentru izomerul I

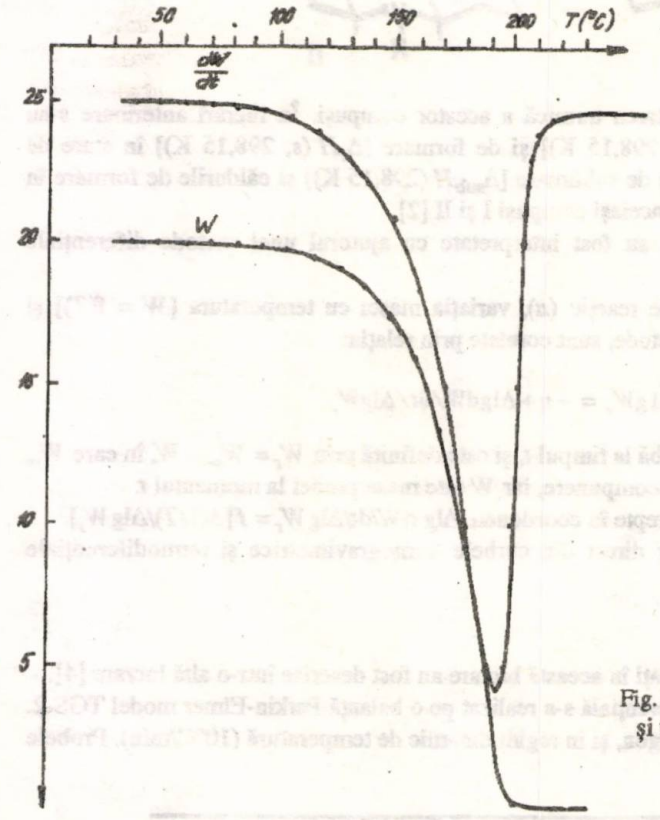


Fig. 2. Curbele termogravimetrice [$W = f(T)$] şi termodiferenţiale [$dW/dt = f(T)$] pentru izomerul II

Din analiza acestor curbe se observă că izomerul I este stabil până la temperatura de 60°C, iar izomerul II este stabil până la 68°C. Se constată, de asemenea, că viteza maximă de descompunere pentru cei doi izomeri se atinge la 185°C, respectiv la 200°C. La aceste temperaturi cei doi compuşi s-au descompus în proporţie de 100%, respectiv 78,5%.

Prelucrarea datelor experimentale din curbele termogravimetrice pentru cei doi izomeri este prezentată în tabelele 1 şi 2.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI TERMICE A COMPUSULUI I

T,°	$\frac{1}{T}10^3$ K^{-1}	$\Delta\frac{1}{T}10^3$ K^{-1}	W	W_r	lg W_r	Δlg W_r	dW/dt	lg dW/dt	Δlg dW/dt	$\frac{\Delta \lg dW/dt}{\Delta \lg W_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^4}{\Delta \lg W_r}$
185	2,18	0	168	28	1,447	0	252	2,40	0	-	-
180	2,20	0,02	138	58	1,763	0,316	226	2,35	-0,05	-0,158	0,633
170	2,25	0,07	93	103	2,013	0,566	165	2,22	-0,18	-0,318	1,237
160	2,30	0,12	60	136	2,133	0,686	112	2,05	-0,35	-0,510	2,353
150	2,36	0,18	38	158	2,198	0,751	78	1,89	-0,51	-0,679	2,396
140	2,42	0,28	23	173	2,238	0,791	52	1,716	-0,684	-0,864	3,539
130	2,48	0,30	13,5	183	2,261	0,814	33,5	1,525	-0,875	-1,075	3,685
120	2,54	0,36	8	188	2,274	0,827	21	1,32	-1,08	-1,306	4,353
110	2,61	0,43	4	192	2,283	0,836	12	1,079	-1,321	-1,580	5,143
100	2,68	0,50	2	194	2,287	0,840	7	0,845	-1,555	-1,851	5,952
95	2,72	0,536	1,5	194,5	2,289	0,847	5	0,698	-1,702	-2,009	6,328

$W_\infty = 196$

Tabelul 2

REZULTATELE ANALIZEI TERMICE A COMPUSULUI II

T,°	$\frac{1}{T}10^3$ K^{-1}	$\Delta\frac{1}{T}10^3$ K^{-1}	W	W_r	lg W_r	Δlg W_r	dW/dt	lg dW/dt	Δlg dW/dt	$\frac{\Delta \lg dW/dt}{\Delta \lg W_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^4}{\Delta \lg W_r}$
197,7	2,120	0	55	43	1,633	-	246	2,390	0	-	-
190	2,159	0,039	119	79	1,897	0,264	170	2,230	-0,16	-0,606	1,477
180	2,20	0,080	82	116	2,064	0,431	124	2,099	-0,297	-0,689	1,856
170	2,25	0,130	54	144	2,158	0,525	86,5	1,937	-0,453	-0,863	2,476
160	2,30	0,180	36,5	161,5	2,208	0,575	60	1,778	-0,612	-1,064	3,130
150	2,36	0,24	23,5	174,5	2,241	0,608	42	1,623	-0,767	-1,261	3,947
140	2,42	0,30	14	184	2,265	0,632	27,5	1,439	-0,955	-1,505	4,746
130	2,48	0,36	9,5	188,5	2,273	0,640	17,5	1,243	-1,147	-1,792	5,625
120	2,54	0,42	5	193	2,285	0,652	11	1,041	-1,349	-2,069	6,440
110	2,61	0,49	2	196	2,292	0,659	7	0,845	-1,545	-2,344	7,435
100	2,67	0,56	1	197	2,294	0,661	4	0,602	-1,788	-2,705	8,471

$W_\infty = 198$

Reprezentarea grafică a Δlg dW/dt/Δlg W_r în funcţie de $\Delta(1/T)/\Delta$lg W_r duce la o dreaptă din a cărei pantă se determină energia de activare a procesului de descompunere termică, iar din ordonata la origine se determină ordinul de reacţie. Reprezentarea grafică a mărimilor de mai sus pentru cei doi compuşi este dată în figurile 3 şi 4.

Din aceste ultime reprezentări grafice se obţine, pentru energia de activare a reacţiei de descompunere a compusului I, valoarea $\Delta E^* = 21{,}46$ kcal.mol^{-1}, iar pentru compusul II valoarea $\Delta E^* = 13{,}61$ kcal.mol^{-1}.

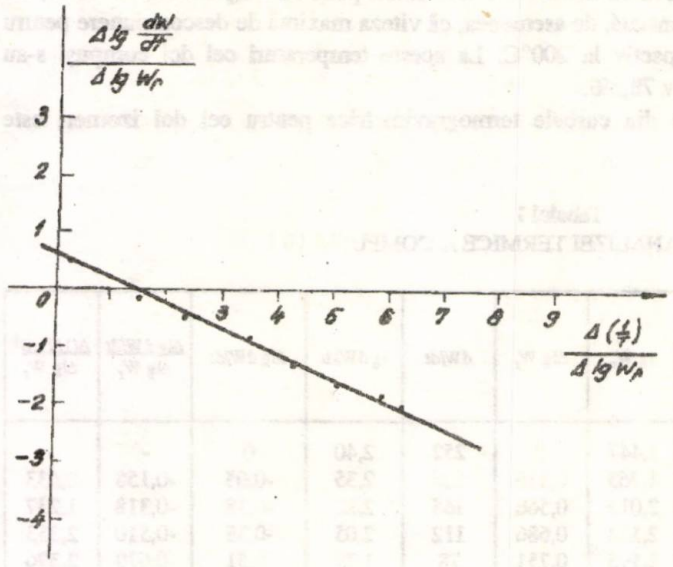


Fig. 3. Reprezentarea grafică a $\Delta \lg dW/dt/\Delta \lg W_r$ în funcție de $\Delta(1/T)/\Delta \lg W_r$ pentru izomerul I

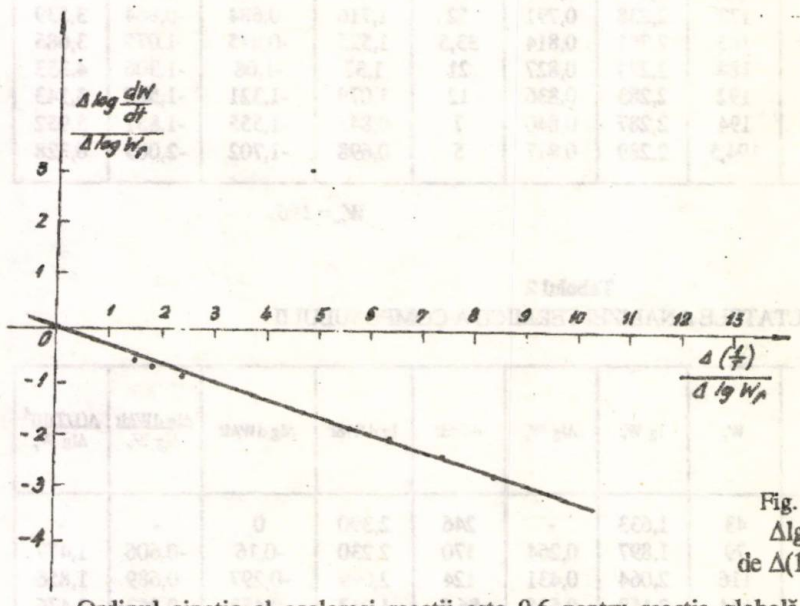


Fig. 4. Reprezentarea grafică a $\Delta \lg dW/dt/\Delta \lg W_r$ în funcție de $\Delta(1/T)/\Delta \lg W_r$ pentru izomerul II

Ordinul cinetic al aceloraşi reacţii este 0,6 pentru reacţia globală de descompunere termică a compusului I, şi respectiv 0 pentru reacţia globală de descompunere termică a compusului II. Aceste valori pun în evidenţă faptul că aceste reacţii sunt complexe.

Din analiza valorilor energiei de activare a reacţiilor de descompunere termică se poate trage concluzia că stabilitatea termică a izomerului I este mai mare decât a izomerului II. În sprijinul acestei afirmaţii vin şi valorile entalpiilor standard de formare ale compuşilor I şi II în stare de referinţă, $\Delta_f H$[I(s), 298,15 K] = –62,90 kcal.mol^{-1} şi $\Delta_f H$[II(s), 298,15 K] = –60,38 kcal.mol^{-1} [1], sau în stare de gaz ideal, $\Delta_f H$[I(g), 298,15 K] = –42,45 kcal.mol^{-1} şi respectiv $\Delta_f H$[II(g), 298,15 K] = –39,87 kcal.mol^{-1} [2].

Bibliografie

1. VÂLCU, R., CIOCĂZANU, I., POTMISCHIL, F. şi DOGARU, V., Thermochimica Acta, **126**, 1988, p. 13
2. CIOCĂZANU, I., SABBAH, R. şi POTMISCHIL, F., Conferinţa Naţională de Chimie şi Inginerie Chimică, Bucureşti, octombrie 1993, p. 209
3. FREEMAN, E.S. şi CARROLL, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394
4. BĂRBULESCU, N. şi POTMISCHIL, F., Liebigs. Ann. Chem., **735**, 1970, p. 132

Intrat în redacţie: 29. VII. 1994

MARIA C. ILIUȚĂ
ORTANSA LANDAUER
OLGA IULIAN

Echilibrul lichid-vapori în sisteme de electroliți

I. Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori

C.Z.: 541.123

The salts dissolved in a single solvent or a mixed solvent are capable of altering the vapour pressure and the relative volatilities, respectively. Theory and practice showed that the salt effect on the vapour-liquid equilibrium can be large in certain systems, providing a potential technique of extractive distillation for systems difficult or impossible to separate by normal rectification. A survey of the literature pertaining to salt effect in vapour-liquid equilibrium is reviewed.

În industria chimică amestecurile lichide sunt adesea separate în componenți prin operații ca distilarea, absorbția și extracția. Calculul acestor operații necesită estimarea cantitativă a proprietăților parțiale la echilibru al amestecurilor lichide.

Există o diferență importantă între calculul compoziției fazelor la echilibru și calculul proprietăților volumetrice, energetice sau de transport pentru fluide la compoziție dată. Pentru ultimul caz, trebuie să fie cunoscute proprietățile globale ale amestecului, în timp ce pentru primul caz apare interesul pentru cunoașterea proprietăților parțiale ale componenților în amestec. De exemplu, pentru calculul compoziției vaporilor aflați în echilibru cu un amestec lichid, este necesară atât cunoașterea proprietăților amestecului lichid, cât și a dependenței de compoziție a anumitor proprietăți (în particular, energia Gibbs).

Echilibrul lichid-vapori prezintă anumite caracteristici pentru diverse tipuri de amestecuri. În cazul unor soluții neideale, se obțin amestecuri azeotrope, ce nu pot fi separate în componenți prin distilare simplă. Aceste amestecuri pot fi separate prin adăugarea unui alt component, numit antrenor, care are capacitatea de a elimina azeotropul.

În majoritatea cazurilor se utilizează ca antrenori componenți volatili. Teoria și practica au demonstrat că sărurile sunt, de asemenea, eficiente în eliminarea azeotropului, iar utilizarea acestora ca agenți de extracție prezintă anumite avantaje. Spre exemplu, sistemele azeotrope etanol-apă și izopropanol-apă au fost distilate în prezența benzenului ca agent de extracție (antrenor); utilizând ca agent de extracție $CaCl_2$, energia necesară procesului este mult redusă și, în plus, se elimină problema contaminării cu agent de extracție, acesta fiind nevolatil.

Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori a fost pus în evidență în urma determinărilor experimentale legate de capacitatea sa de a elimina azeotropul pentru amestecurile azeotrope. Acest efect a fost pentru prima dată folosit în practică în 1900 la distilarea alcoolului etilic [1].

În ultimii 30 de ani, majoritatea comunicărilor în domeniu s-au referit la studiul sistemelor alcool-apă-săruri, în special săruri anorganice. O mai mare atenție a fost acordată sistemelor azeotrope conținând apă.

Această lucrare face parte dintr-un ciclu de lucrări referitoare la studiul termodinamic al sistemelor electrolitice.

Scopul acestei lucrări este evidențierea efectului sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori.

Ing. MARIA C. ILIUȚĂ, prof. dr. chim. ORTANSA LANDAUER, prof.dr.ing. OLGA IULIAN,
Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori. Solvatarea preferențială

Comportarea termodinamică a sistemelor, conținând unul sau mai mulți solvenți, este modificată prin adăugarea de săruri nevolatile. Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori al acestor sisteme include scăderea presiunii de vapori în cazul sistemelor solvent-electrolit (efect ebulioscopic) și alterarea volatilității relative și a stabilității fazei lichide în cazul sistemelor de solvent mixt (amestec multisolvent)-electrolit (efecte de "salting").

Efectul ebulioscopic, precum și tratarea termodinamică a sistemelor din prima categorie au fost studiate și prezentate în detaliu în diverse publicații. O mai mică atenție a fost acordată studiului termodinamic al celei de a doua categorii de sisteme.

Problema efectului sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori a suscitat interesul multor cercetători. În acest domeniu însă există numai două culegeri de date care prezintă datele de echilibru lichid-vapori prezentate în literatură pentru acest tip de sisteme [2,3]. Totuși, cea mai mare parte a investigatorilor s-au limitat la prezentarea datelor experimentale. Mai mult, o mare parte din aceste date experimentale nu sunt complete, exemplele tipice referindu-se la sisteme saturate fără date referitoare la solubilitatea sărurilor, iar datele limitate numai la prezentarea diagramelor *Y-X* (*X* reprezintă compoziția în fază lichidă exprimată în bază liberă de sare, fracții molare).

O sare dizolvată într-un lichid este capabilă să realizeze asociații cu moleculele de solvent în faza lichidă. Ionii rezultați din disocierea sărurilor sunt înconjurați de moleculele de solvent datorită forțelor de interacțiune care apar între ioni și moleculele de solvent. Acest proces de solvatare determină creșterea greutății moleculare "efective" a solventului, reducând astfel mobilitatea moleculelor sale. Se înregistrează astfel o scădere a presiunii de vapori și o creștere a temperaturii de fierbere a componentului în amestec față de componentul pur. Prin dizolvarea unei sări într-un amestec de solvenți (solvent mixt), ionii rezultați din disocierea acesteia formează asociații preferențiale cu moleculele unuia dintre componenții volatili.

În general, în practică, un solvent mixt reprezintă un amestec de doi componenți volatili (bicomponent).

Ilustrarea fenomenului de solvatare preferențială în sistemul solvent mixt (bicomponent)-sare, poate fi realizată prin imaginarea următorului model [3] (fig. 1): moleculele componentului *A*, mai puternic atrase de câmpul electrostatic al ionilor formați din disocierea sării decât celelalte molecule, au tendința de a se concentra în vecinătatea ionilor și de a forța moleculele componentului *B*, mai puțin atras de câmpul electrostatic, de a migra în zone mai îndepărtate de câmpul de atracție al ionilor. Ca urmare, scade atât solubilitatea cât și activitatea componentului *B* în solventul mixt, iar compoziția vaporilor în echilibru cu amestecul lichid va fi determinată în principal de componentul mai puțin implicat în procesul de solvatare, aici componentul *B*. În literatura de specialitate se utilizează termenul de "salted-in" pentru componentul volatil implicat în procesul de solvatare a ionilor (aici, *A*) și de "salted-out" pentru componentul volatil a cărui solubilitate scade și care este implicat, de fapt într-un grad mai mare, la echilibrul lichid-vapori, îmbogățind faza de vapori.

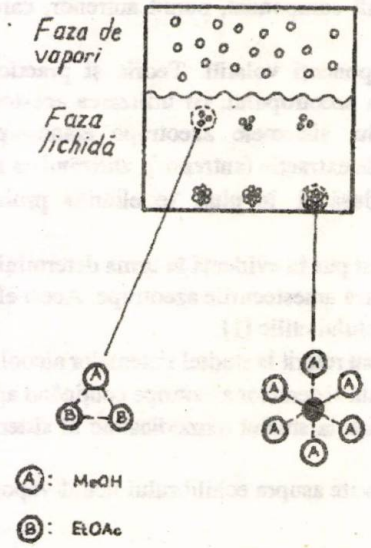


Fig. 1. Modelul solvatării preferențiale

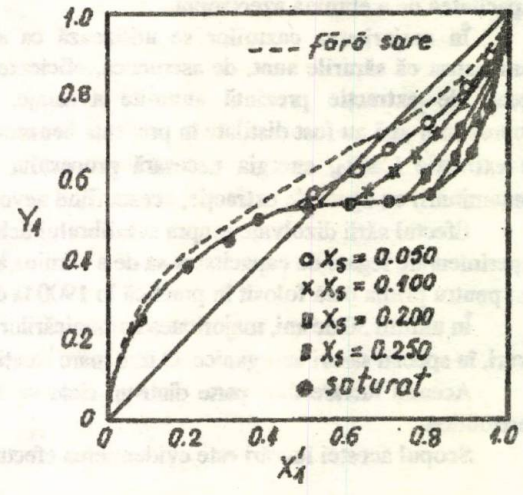


Fig. 2. Efectul $CaCl_2$ asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului MeOH (*1*)-EtOAc (*2*)

În figura 2 este ilustrat efectul $CaCl_2$ asupra echilibrului lichid-vapori al aceluiaşi sistem MeOH(A)-EtOAc(B). Datorită solubilităţii mari a acestei sări în alcool şi foarte mici în acetat, se presupune că în acest sistem predomină interacţiunea dintre alcool şi sare. Într-adevăr, la o concentraţie de saturaţie, punctul azeotrop se deplasează spre concentraţii mai mici în alcool, faza de vapori fiind astfel îmbogăţită în ester.

Cauzele şi efectele atracţiei preferenţiale a ionilor sării dizolvate pentru unul sau altul dintre componenţii solventului mixt au fost explicate prin diverse teorii, cele mai multe dintre acestea fiind calitative. Teorii ca: interacţiunea electrostatică, hidratarea, presiunea internă sau interacţiunea prin forţe Van der Waals, sunt în amănunţime prezentate de către Long şi McDavid [4].

Influenţa unei sări dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori al amestecurilor de solvenţi se manifestă asupra compoziţiei vaporilor, a temperaturii de fierbere şi a coeficienţilor de activitate.

În figura 3 este prezentată influenţa a două săruri diferite, la o concentraţie de saturaţie, asupra compoziţiei vaporilor aflaţi în echilibru cu un amestec de izopropanol şi apă [5]. Rezultatele experimentale au arătat un efect mai pronunţat al azotatului de calciu, o sare mai solubilă în solventul mixt decât azotatul de potasiu, asupra echilibrului lichid-vapori al amestecului de solvenţi. Prin dizolvarea acetatului de calciu, azeotropul sistemului izopropanol-apă a fost complet eliminat, în timp ce prin utilizarea celeilalte sări, azeotropul a fost numai deplasat spre o concentraţie mai ridicată în alcool. Datele experimentale au întărit astfel afirmaţia că ionii sării sunt implicaţi preferenţial în formarea de asociaţii cu componentul mai polar al solventului mixt, aici apa.

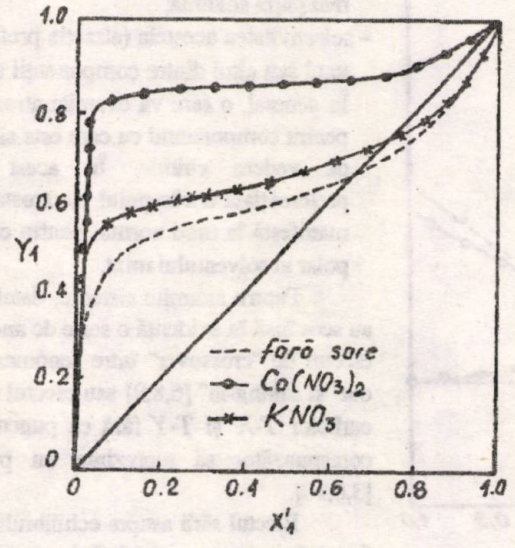


Fig. 3. Efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului *i*-propanol (*1*)-apă (*2*)

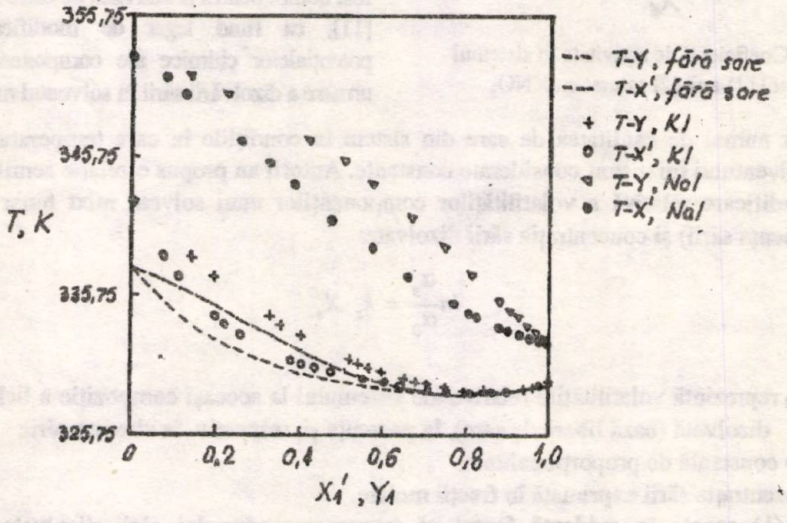


Fig. 4. Influenţa sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului acetonă (*1*)-metanol (*2*)

Influenţa unei sări dizolvate într-un solvent mixt se manifestă şi asupra temperaturii de fierbere. În figura 4 este prezentată influenţa a două săruri diferite la o concentraţie de saturaţie asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului acetonă-metanol, într-o diagramă T-Y-X', X' reprezentând compoziţia sistemului exprimată în bază liberă de sare [6]. Atracţia preferenţială a celor două săruri se manifestă faţă de câmpul electrostatic al alcoolului, componentul mai polar al solventului mixt. Datorită solubilităţii mici a NaI şi extrem de mici a KI în acetonă, ridicarea punctului de fierbere a acetonei este destul de sensibil în raport cu al metanolului, în care solubilităţile celor două săruri au valori mai mari. Diferenţa evidentă a temperaturilor de fierbere a celor doi solvenţi, acetonă şi metanol, în prezenţa celor două săruri, la o concentraţie de saturaţie, este rezultatul, în principal, al diferenţei de solubilitate la punctul de fierbere, respectiv 1:40 pentru KI şi 1:3 pentru NaI.

În figura 5 este scos în evidenţă efectul azotatului de potasiu, la o concentraţie de saturaţie, asupra coeficienţilor de activitate ai componenţilor sistemului etanol-apă [7]. Datele experimentale au arătat, cum era de aşteptat, o scădere a valorilor coeficienţilor de activitate pentru componentul implicat în procesul de solvatare preferenţială, apa.

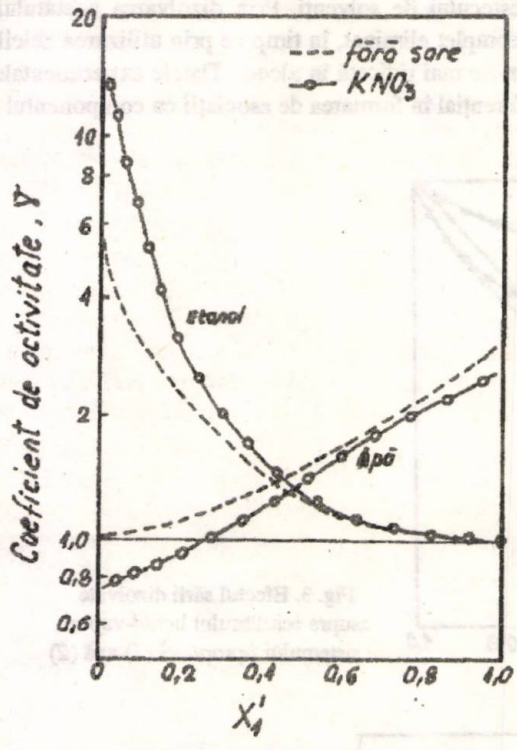


Fig. 5. Coeficienţi de activitate în sistemul etanol (*1*)-apă (*2*) saturat cu KNO_3

În general, rezultatele experimentale au arătat că efectul sării dizolvate depinde de:

- cantitatea de sare dizolvată, ceea ce înseamnă că este limitat de solubilitatea sării şi că o sare va îmbogăţi faza de vapori în componentul în care este mai puţin solubilă;
- selectivitatea acesteia (atracţia preferenţială) pentru unul sau altul dintre componenţii solventului mixt. În general, o sare va exercita atracţie preferenţială pentru componentul cu care este similară din punct de vedere chimic. În acest sens, atracţia preferenţială a câmpului electrostatic al ionilor se manifestă în mod normal pentru componentul mai polar al solventului mixt.

Pentru anumite sisteme, datele experimentale au scos însă în evidenţă o serie de anomalii, cum ar fi efectul de "crossover" între fenomenele de "salting-out" şi salting-in" [6,8,9] sau efectul de intersectare a curbelor *T-X'* şi *T-Y* fără ca punctul de intersecţie corespunzător să reprezinte un punct azeotropic [3,6,10].

Efectul sării asupra echilibrului lichid-vapori a fost definit pentru prima dată de către Johnson şi Furter [11], ca fiind legat de modificarea relativă a potenţialelor chimice ale componenţilor volatili, ca urmare a dizolvării sării în solventul mixt. Acest efect este determinat numai de cantitatea de sare din sistem în condiţiile în care temperatura, presiunea şi concentraţia solventului mixt sunt considerate constante. Autorii au propus o relaţie semilogaritmică între factorul de modificare relativă a volatilităţilor componenţilor unui solvent mixt binar (în prezenţa şi respectiv în absenţa sării) şi concentraţia sării dizolvate:

$$\ln\frac{\alpha_s}{\alpha_0} = k_s \cdot X_s \qquad (1)$$

unde:

α_s şi α_0 reprezintă volatilităţile relative ale sistemului la aceeaşi compoziţie a lichidului fără sare dizolvată (bază liberă de sare), în prezenţa şi, respectiv, în absenţa sării;

k_s este o constantă de proporţionalitate;

X_s - concentraţia sării exprimată în fracţii molare.

Relaţia (1) scoate în evidenţă faptul că intensitatea efectului sării dizolvate, α_s/α_0, asupra echilibrului lichid-vapori la unui solvent mixt, depinde direct de concentraţia sării în fază lichidă, X_s. Pentru atingerea concentraţiei corespunzătoare realizării unei bune separări, este necesar ca sarea să fie

suficient de solubilă în ambii componenţi. Spre exemplu, din figura 2 reiese faptul că, datorită extremei de mici solubilităţi a clorurii de calciu în acetat, la o concentraţie a sării în faza lichidă de numai 0,05 (exprimată în fracţii molare), de la o fracţie molară a metanolului în solventul mixt de aproximativ 0,45 (bază liberă de sare), sistemul devine saturat.

Studii experimentale

Pentru studiul experimental al echilibrului lichid-vapori în sisteme de solvent mixt-electrolit, se utilizează instalaţii statice şi dinamice cu recirculaţie. Prima categorie de instalaţii este bazată pe determinarea presiunii totale de vapori a amestecului, la temperatură constantă. În general, datele experimentale sunt de tipul *T-P-X*. Mai recent însă, instalaţiile statice au fost modificate pentru obţinerea de date experimentale complete *T-P-X-Y*. A doua categorie de instalaţii este bazată pe determinarea temperaturii de fierbere a amestecului la o presiune constantă. Sunt utilizate instalaţii cu recircularea fazei de vapori (în general) sau a ambelor faze, lichidă şi de vapori. Cele mai multe publicaţii raportează obţinerea datelor experimentale pe instalaţii cu recirculare de tip Othmer modificate pentru acest tip de sisteme [12,13]. Datele experimentale sunt de tipul T-P-X-Y. Un studiu comparativ al instalaţiilor experimentale utilizate la investigarea efectului sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori este făcută în [14].

Pentru ilustrarea influenţei sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori, se prezintă o serie de rezultate obţinute.

Sistemul etanol-apă a suscitat cel mai mare interes de-a lungul anilor. Costa Novela şi Moragues Tarraso [15] au utilizat ca săruri acetat de potasiu şi clorură cuprică. Autorii raportează un efect mai pronunţat de "salting-out" al alcoolului în cazul utilizării acetatului şi, de asemenea, faptul că ambele săruri au capacitatea de a elimina azeotropul. Meranda şi Furter [16,17] au studiat efectul acetatului de potasiu, de sodiu, de bariu şi de calciu la o concentraţie de saturaţie şi au arătat că atât acetatul de potasiu, cât şi cel de sodiu au capacitatea de a elimina azeotropul sistemului, efectul sării de potasiu fiind însă mai accentuat datorită solubilităţii mai mari în ambii solvenţi. Autorii au raportat un efect mai pronunţat al acetatului de potasiu [16] decât cel raportat de către Costa Novela şi Moragues Tarraso [15] şi au prezentat date de solubilitate. Tan [18] a studiat efectul glucozei asupra echilibrului lichid-vapori al aceluiaşi sistem de solvenţi la presiuni subatmosferice şi a raportat efectul de "salting-out" asupra etanolului, precum şi faptul că îmbogăţirea fazei de vapori în alcool este cu atât mai accentuată, cu cât presiunea este mai mare. Astfel, la o presiune de 250 mmHg azeotropul este complet eliminat. Meyer şi colaboratorii [19] au studiat efectul clorurilor de calciu şi de sodiu la o concentraţie constantă în sare, la presiuni mici, raportând faptul că la o concentraţie de 0,974 mol/kg $CaCl_2$ şi o presiune de 123,1 mbar azeotropul poate fi complet eliminat. Verchez şi colaboratorii [20] au studiat echilibrul lichid-vapori pentru sistemul etanol-apă-acetat de potasiu la diverse fracţii molare ale sării în amestec, precum şi influenţa unui amestec de acetaţi, de potasiu şi de sodiu, la diverse fracţii molare, asupra echilibrului lichid-vapori al solventului mixt. Rezultatele experimentale au arătat acelaşi efect de eliminare a azeotropului la o concentraţie de saturaţie ca cel prezentat de către Meranda şi Furter [16,17] şi faptul că efectul amestecului de săruri este acelaşi ca pentru acetatul de potasiu.

Dobroserdov a efectuat numeroase studii referitoare la efectul sărurilor dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului etanol-apă [34] şi a arătat faptul că utilizarea sărurilor ca antrenanţi în procesul de deshidratare a etanolului este mai economică decât metoda actuală de distilare în prezenţa benzenului. Autorul a utilizat ca săruri acetaţi de sodiu şi potasiu precum şi cloruri de zinc, calciu şi sodiu şi a raportat capacitatea primelor trei săruri de a elimina azeotropul. Zemp şi Francesconi [21] au studiat efectul acetatului de potasiu asupra echilibrului lichid-vapori al aceluiaşi solvent mixt la diverse concentraţii în sare, utilizând o instalaţie experimentală cu recircularea ambelor faze, lichidă şi de vapori şi au arătat posibilitatea de a elimina azeotropul la o fracţie molară a sării superioară valorii de 0,066. Sistemul etanol-apă a fost, de asemenea, studiat de către Tursi şi Thompson [22], care au utilizat diferite săruri anorganice la o concentraţie de saturaţie: Na_2SO_4, K_2SO_4 şi $NaNO_3$, Rieder şi Thompson [7] care au utilizat KNO_3, Kyrides şi colaboratorii [22] care au utilizat K_2CO_3 şi NaOR (*R* = grupări alchil sau aril). Pentru acelaşi sistem binar de solvenţi, Johnson şi Furter [24] au pus în evidenţă efectul de "salting-out" al NaCl şi cel de "salting-in" al $HgCl_2$ asupra etanolului, sarea de sodiu fiind mai solubilă în apă (componentul mai puţin volatil), iar cea de mercur mai solubilă în alcool (componentul mai volatil).

Dobroserdov [25,26] a studiat echilibrul lichid-vapori şi în sistemele *n*-propanol-apă şi *i*-propanol-apă în prezenţă de clorură de calciu, scoţând în evidenţă posibilitatea de a elimina azeotropul. Morrison şi

colaboratorii [27] au studiat echilibrul lichid-vapori în sistemele de solvenţi micşti: *n*-propanol-apă, în prezenţă de NaCl, KCl şi NaBr şi *i*-propanol-apă, în prezenţă de NaBr, la diverse concentraţii de sare. Autorii au arătat că cele două sisteme devin nemiscibile în fază lichidă, la o concentraţie de saturaţie, neraportând însă decât o concentraţie globală. Sada şi colaboratorii [28,29] au descris efectul unor săruri ca LiCl, LiBr, NaCl, NaBr şi $CaCl_2$ asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului *i*-propanol-apă.

Kato şi colaboratorii [30] au studiat sistemele metanol-etanol-$CaCl_2$ şi *i*-propanol-apă-$CaCl_2$ la diverse concentraţii în sare, arătând că în cazul celui de-al doilea sistem azeotropul poate fi eliminat complet la o concentraţie a sării mai mare de 4,3% (procente gravimetrice).

Influenţa unor săruri anorganice ca: NaCl, KCl, $NaNO_3$, $CaCl_2$ şi $CaCl_2 . 2H_2O$ asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului acetonă-apă a fost studiat de către Sada şi colaboratorii [31]. Autorii au scos în evidenţă apariţia a două faze lichide în cazul sistemelor acetonă-apă-$CaCl_2$ dihidrat şi acetonă-apă-NaCl, în condiţii de saturaţie, precum şi efectul pronunţat al clorurii de calciu hidratată asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului, datorată solubilităţii sale mari în solventul mixt.

Dernini şi colaboratorii [9] au studiat echilibrul lichid-vapori pentru sistemul acetonă-metanol în prezenţă de KSCN, NaSCN, NaI, LiCl, NaBr şi CH_3COOK la concentraţii de saturaţie şi presiune atmosferică, raportând faptul că primele patru săruri au capacitatea de a elimina complet azeotropul.

Efectul propionatului de sodiu asupra echilibrului lichid-vapori al sistemului *n*-octan-acid propionic a fost studiat de către Johnson şi colaboratorii [32]. Autorii au pus în evidenţă efectul de "salting-out" al sării în raport cu hidrocarbura precum şi deplasarea azeotropului sistemului de la 67 la 92% *n*-octan (procente masice), sarea fiind foarte solubilă în solventul mai puţin volatil (acidul propionic) şi practic insolubilă în solventul mai volatil (hidrocarbura).

O sinteză amănunţită a studiilor experimentale efectuate asupra sistemelor solvent mixt-electrolit, în special în ultimii ani, este prezentată în [14].

Distilarea extractivă în prezenţă de săruri

Capacitatea sărurilor dizolvate de a modifica volatilităţile relative ale componenţilor într-un solvent mixt, a sugerat utilizarea acestora ca agenţi de separare în distilarea extractivă a amestecurilor azeotrope sau a căror componenţi au temperaturi de fierbere foarte apropiate. Există anumite avantaje ale utilizării unui agent de separare solid în locul unui agent lichid de extracţie [33]:

a. Sarea dizolvată, nefiind volatilă, nu se va regăsi în faza de vapori. Din această cauză, nu este necesară introducerea de coloane suplimentare pentru separarea agentului de extracţie. În plus, cantitatea de energie necesară operaţiei este inferioară, nefiind necesară vaporizarea şi condensarea agentului de extracţie în timpul ciclului operaţional;

b. În general, este necesară o cantitate considerabilă de agent de separare lichid (în cele mai multe situaţii, 70-80%), ceea ce semnifică o creştere considerabilă a diametrului coloanei, mărimea capacităţii de reciclare a agentului de extracţie şi o cantitate mai mare de căldură necesară procesului de distilare.

Numeroase studii au fost deja realizate pe instalaţii pilot, iar o serie de aplicaţii industriale au fost deja brevetate. Spre exemplu, Gorhan a obţinut câteva brevete referitoare la producerea de alcool etilic, utilizând ca agenţi de extracţie diverse săruri ca azotaţi, acetaţi, cloruri, formiaţi şi propionaţi. Kelly a brevetat un procedeu de separare a metanolului de un amestec de hidrocarburi saturate utilizând diverse săruri solubile numai în alcool. Othmer a dezvoltat la scară industrială un procedeu de distilare a acetonei dintr-un amestec cu metanolul utilizând ca agent de extracţie $CaCl_2$. Pentru acelaşi sistem, Walker a utilizat săruri ca NaOH, K_2CO_3 şi $Na_2S_2O_3$. Bogart şi Brunjes au dezvoltat un procedeu de separare extractivă a fenolului de apă în prezenţă de NaCl. Hercules Powder Company a brevetat un procedeu de distilare extractivă a amestecului acid azotic-apă, utilizând o sare ($Mg(NO3)2$) în locul agentului extractiv lichid tradiţional utilizat (acid sulfuric concentrat). Un procedeu similar a fost brevetat de către Chemical Construction Corporation. Avantajele acestui procedeu constau în reducerea capitalului pentru investiţie şi operare, o mai bună calitate a produsului de distilare (prin eliminarea sulfaţilor) şi un grad redus de poluare a atmosferei. O sinteză a acestora a fost realizată de către Furter şi Cook [34]. Un flowsheet tipic al procedeului de distilare extractivă în prezenţă de săruri, precum şi un "review" tehnic referitor la procesul de distilare extractivă în prezenţă de săruri sunt prezentate de către Furter [33].

Concluzii

Este prezentată o trecere în revistă a literaturii referitoare la efectul sării dizolvate asupra echilibrului lichid-vapori. Rezultatele experimentale obţinute au demonstrat faptul că sărurile dizolvate

într-un solvent pur sau un solvent mixt au capacitatea de a modifica presiunea de vapori şi respectiv, volatilităţile relative ale componenţilor volatili. Dizolvarea unei sări într-un solvent mixt duce la modificarea temperaturii de fierbere şi a presiunii de vapori ale amestecului, a compoziţiei fazei de vapori, precum şi a coeficienţilor de activitate ai componenţilor volatili. Datele experimentale au dus la concluzia că efectele de "salting" depinde de cantitatea de sare adăugată şi ca urmare, de solubilitatea acesteia. A fost scos în evidenţă faptul că fenomenul de solvatare preferenţială a ionilor, prin care s-a încercat explicarea efectelor de "salting-in" şi "salting-out", se manifestă, în general, faţă de componentul mai polar al solventului mixt. În concluzie, dizolvarea unei sări într-un solvent mixt va îmbogăţi, în general, faza de vapori în componentul nepolar sau cu polaritate mai redusă şi mai puţin solubil în amestecul de solvenţi. Alegerea unei sări capabile de a separa componenţii unui amestec de solvenţi (imposibil de separat prin distilare simplă) implică, într-o primă etapă, luarea în consideraţie a acestor observaţii generale. Datorită însă a unor anomalii scoase în evidenţă la unele sisteme şi a faptului că aceste anomalii nu pot fi practic prezise, deciziile legate de utilizarea unei anumite sări în distilarea extractivă pot fi luate numai pe baza determinărilor experimentale.

Bibliografie

1. FURTER, W.F., Can. J. Chem. Eng., **55**, 1977, p. 229
2. CIPARIS, J.N., Data of salt effect in vapour-liquid equilibrium, Lithuanian Agricultural Academy, Kaunas, Lithuania, 1966
3. OHE, S., Vapor-liquid equilibrium data-salt effect, Elsevier, 1991
4. LONG, F.A. şi McDEVIT, W.F., Chem. Rev., **51**, 1952, p. 119
5. TAN, T.C., AIChE J., **31**, 1985, p. 2083
6. ILIUŢĂ, M.C. şi THYRION, F.C., Fluid Phase Equil., în curs de publicare
7. RIEDER, R.M. şi THOMPSON, A.R., Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 379
8. PROSZT, J. şi KOLLAR, G., Rocz. Chem., **32**, 1958, p. 611
9. DERNINI, S., De SANTIS, R. şi MARELLI, L., J. Chem. Eng. Data, **21**, 1976, p. 2
10. SANDER, B., FREDENSLUND, A. şi RASSMUSEN, P., Chem. Eng. Sci., **41**, 1986, p. 1171
11. JOHNSON, A.I. şi FURTER, W.F., Can. J. Chem. Eng., **38**, 1960, p. 78
12. OTHMER, D.F., I.E.C. Anal. Ed., **20**, 1948, p. 763
13. OTHMER, D.F. şi colaboratorii, I.E.C., **52**, 1960, p. 6255
14. ILIUŢĂ, M.C., L' etude thermodinamique de l' equilibre liquide-vapeur dans les systemes solvants mixtes-electrolyte, Universite Catholique de Louvain, Rapport de recherche, 1993
15. COSTA NOVELLA, E. şi MORAQUES TARRASO, J., An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., **48B**, 1952, p. 441
16. MERANDA, D. şi FURTER, W.F., Can. J. Chem. Eng., **44**, 1966, p. 298
17. MERANDA, D. şi FURTER, W.F., AICh J., **17**, 1971, p. 38
18. TAN, T.C., TEO, W.K. şi TI, H.C., Chem. Eng. Res. Des., **66**, 1984, p. 75
19. MEYER, T., POLKA, H. şi GMEHLING, J. Chem. Eng. Data, **36**, 1991, p. 340
20. VERCHEZ, E., MUNOZ, R. şi MARTINEZ ANDREU, A., J. Chem. Eng. Data, **36**, 1991, p. 340
21. ZEMP, R.J. şi FRANCESCONI, A.Z., J. Chem. Eng. Data, **37**, 1991, p. 313
22. TURSI, R.R. şi THOMPSON, R.A., Chem. Eng. Progress, **47**, 1951, p. 304
23. KYRIDES, L.P., CARSWELL, T.S., PFEIFER, C.E. şi WOBUS, R.S., Ind. Eng. Chem., **24**, 1932, p. 795
24. JOHNSON, A.I. şi FURTER, W.F., Can. J. Technol., **34**, 1957, p. 412
25. DOBROSERDOV, L.L., Zh. Prikl. Khim., **32**, 1959, p. 2582
26. DOBROSERDOV, L.L. şi ILINA, V.P., Zh. Prikl. Khim., **34**, 1961, p. 386
27. MORISSON, J.F. şi colaboratorii, J. Chem. Eng. Data, **35**, 1990, p. 395
28. SADA, E., MORISUE, T. şi YAMAJI, H., Can. J. Chem. Eng., **53**, 1975, p. 350
29. SADA, E., MORISUE, T. şi MIYAHARA, K., J. Chem. Eng. Jap., **8**, 1975, p. 196
30. KATO, M., SATO, T. şi HIRATA, M., J. Chem. Eng. Jap., **4**, 1971, p. 308
31. SADA, E., OHNO, T. şi KITO, S., J. Chem. Eng. Jap., **5**, 1972, p. 215
32. JOHNSON, A.I., WARD, D.M. şi FURTER, W.F., Can. J. Technol., **34**, 1957, p. 514
33. FURTER, W.F., Chem. Eng., **4**, 1968, p. CE 173
34. FURTER, W.F. şi COOK, R.A., Int. J. Heat. Mass. Transfer, **10**, 1967, p. 23

Intrat în redacţie: 12.IV.1994

GHEORGHE I. RUSU
FELICIA IACOMI
EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
MARIA ALEXANDROAEI
MIHAI CRUCEANU

Influența fierului asupra proprietăților electrice ale zeoliților tip NaA

C.Z.: 661.183.6

The conduction mechanisms were identified from a study of the electrical conductivity of some NaA zeolites with different contents of Fe^{3+}. The high temperature conductivity can be expressed by the Arrhenius equation, a correlation between thermal activation energies and Fe^{3+} content being established.

Cercetările experimentale referitoare la proprietățile electrice și dielectrice ale zeoliților de tip NaA [1-3] au urmărit elucidarea mecanismului de conducție electrică. S-a stabilit că acest mecanism este determinat de prezența cationilor, de natura acestora și de configurația rețelei anionice, care influențează distribuția și mobilitatea purtătorilor de curent [4].

Unele proprietăți electrice ale zeoliților de tip NaA au fost studiate în [5] stabilindu-se dependența energiei de activare a conducției electrice odată cu creșterea raportului molar SiO_2/Al_2O_3.

În această lucrare se analizează dependența proprietăților electrice de concentrația ionilor de fier conținuți în zeoliți de tip NaA.

Partea experimentală

Produsele cercetate au fost obținute prin sinteză hidrotermală folosind soluții de aluminat și silicat de sodiu de calitate tehnică. Procedeul de sinteză și unele proprietăți fizico-chimice ale acestora sunt prezentate în [6]. Produsele sintetizate prezintă structura de tip NaA, în care concentrația fierului a variat între 0,040 și 0,650 % (tabelul 1).

Tabelul 1
DATE EXPERIMENTALE

Proba	τ_c, $\Omega^{-1}.cm^{-1}$	ΔT, K	T_s, K	ΔE_1, eV	ΔE, eV	Fe^{3+}, %
NaA	$1,22 .10^{-9}$	296-640	472	0,27	0,66	-
1	$5,00 . 10^{-9}$	294-630	480	0,30	0,68	0,043
2	$9,09 .10^{-9}$	305-590	480	0,25	0,61	0,062
3	$2,78 . 10^{-10}$	295-620	485	0,26	0,50	0,079
4	$4,35 .10^{-10}$	296-588	485	0,12	0,43	0,090
5	$5,26 .10^{-10}$	296-661	485	0,22	0,63	0,114
6	$6,67 . 10^{-10}$	298-630	493	0,16	0,78	0,219
7	$5,26. 10^{-10}$	297-660	525	0,18	0,80	0,333
8	$5,00 .10^{-10}$	295-630	535	0,20	0,78	0,600
9	$2,94 .10^{-10}$	296-650	650	0,26	0,68	0,650

Prof.dr.GHEORGHE RUSU, fiz. FELICIA IACOMI Universitatea "Al.I.Cuza" Iași. Facultatea de Fizică;
conf.dr.EVELINE POPOVICI, dr.chim. AURELIA VASILE, chim. MARIA ALEXANDROAEI,
prof.dr.ing. MIHAI CRUCEANU, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași. Facultatea de Chimie

Pentru studiul proprietăţilor electrice au fost utilizate eşantioane sub formă de tablete cu diametrul de 2,0 cm şi cu grosimea de 0,1-0,2 cm. Instalaţia pentru studiul dependenţei de temperatură şi modul de lucru sunt descrise în [3].

Au fost folosiţi electrozi de argint în vederea stabilirii contactelor ohmice cu substanţele studiate. Toate măsurătorile au fost efectuate în aer.

Permitivitatea dielectrică a fost măsurată cu ajutorul unui Q-metru BM-835 TESLA în domeniul de frecvenţă 100-180 kHz.

Rezultate şi discuţii

În vederea analizării proprietăţilor electrice probele au fost supuse unui tratament termic, care constă în serii de încălziri succesive în anumite intervale de temperatură. Acest tratament are ca rezultat eliminarea apei şi a gazelor adsorbite.

Dependenţa de temperatură a conductibilităţii electrice a probelor 1 - 10, în decursul acestui tratament, este redată în figurile 2 - 6, iar în figura 1, aceeaşi dependenţă este redată pentru produsul martor NaA fără conţinut în ioni de fier.

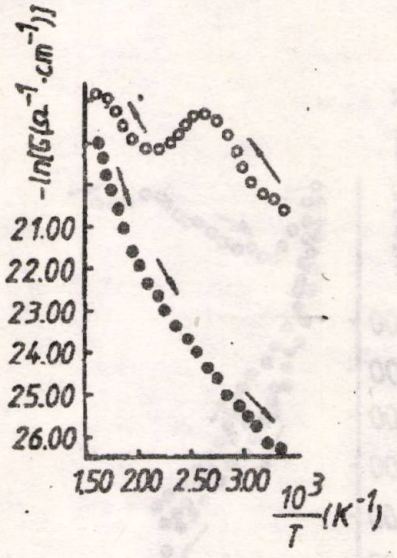


Fig.1. Variaţia conductibilităţii electrice a probei NaA în funcţie de temperatură

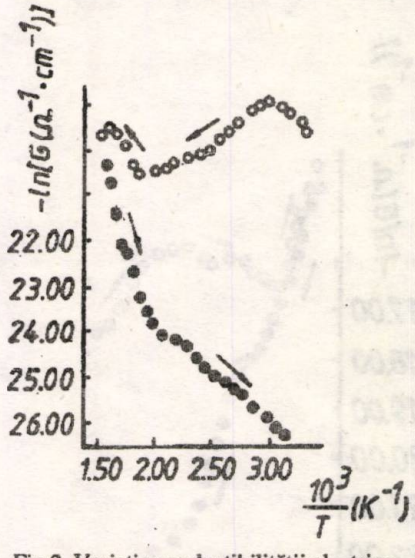


Fig.2. Variaţia conductibilităţii electrice a probei 1 în funcţie de temperatură

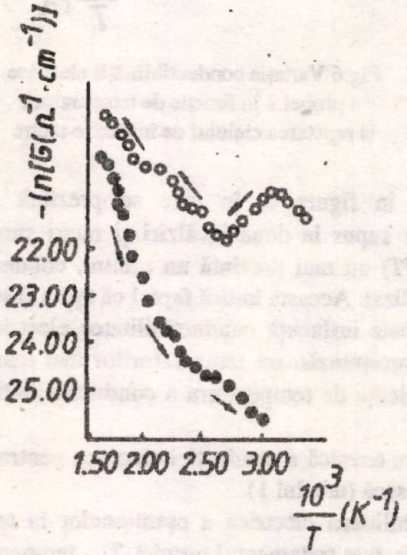


Fig.3 Variaţia conductibilităţii electrice a probei 4 în funcţie de temperatură

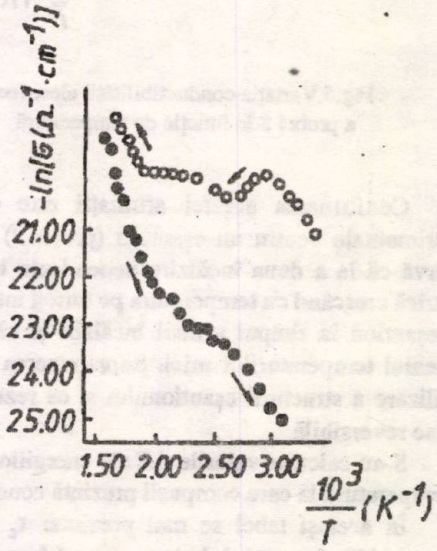


Fig.4 Variaţia conductibilităţii electrice a probei 5 în funcţie de temperatură

Se ştie că, în cazul materialelor semiconductoare sau a substanţelor care prezintă conducţie ionică [1-4], dependenţele $\ln \tau = f(10^3/T)$ sunt lineare în anumite intervale de temperatură, caracteristice fiecărui material.

Dependenţele studiate arată că la prima încălzire are loc mai întâi o creştere uşoară a conductibilităţii electrice odată cu creşterea temperaturii, după care conductibilitatea electrică scade. Crescând în continuare temperatura, conductibilitatea electrică, după ce trece printr-o valoare minimă, începe din nou să crească, ultima porţiune a curbei fiind lineară.

La răcire, curbele $\ln \tau = f(10^3/T)$ prezintă două porţiuni distincte: o porţiune liniară în domeniul temperaturilor mai ridicate, caracterizată şi printr-o valoare mai mare a pantei, şi o altă porţiune în domeniul temperaturilor mai mici în care conductibilitatea electrică variază mai puţin cu temperatura.

Se ştie că, scăderea conductibilităţii electrice la prima încălzire se datorează eliminării apei din eşantionul studiat [4]. În domeniul respectiv de temperatură, influenţa acestui produs este mai accentuată decât cea a procesului de creştere a conductibilităţii electrice cu creşterea temperaturii.

Se consideră ca porţiunile lineare ale curbelor obţinute la răcirea eşantioanelor sunt o reflectare a proprietăţilor intrinseci ale compuşilor respectivi.

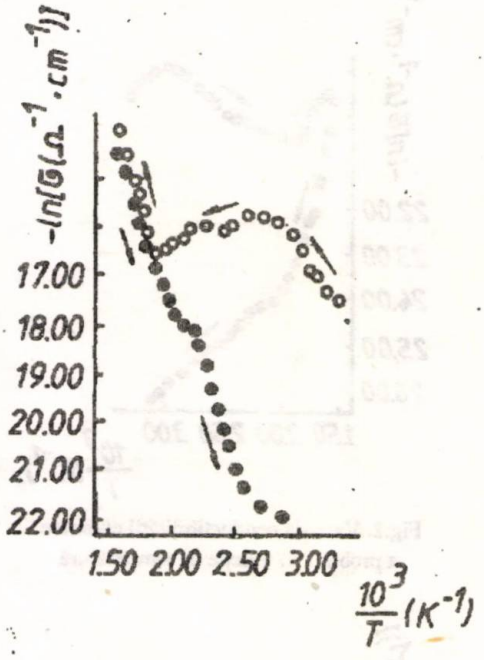


Fig.5 Variaţia conductibilităţii electrice a probei 8 în funcţie de temperatură

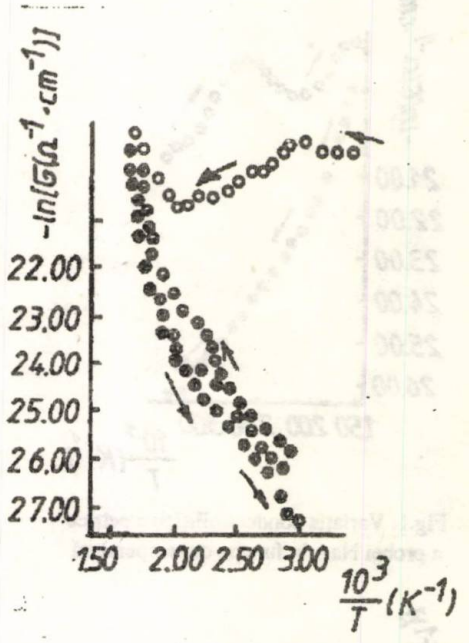


Fig.6 Variaţia conductibilităţii electrice a probei 9 în funcţie de temperatură şi repetarea ciclului de încălzire-răcire

Confirmarea acestei afirmaţii este evidenţiată în figura 6, în care se prezintă rezultatele experimentale pentru un eşantion (proba 9) care a fost supus la două încălziri şi răciri succesive. Se observă că la a doua încălzire dependenţa $\ln \tau = f(10^3/T)$ nu mai prezintă un minim, conductibilitatea electrică crescând cu temperatura pe întreg intervalul analizat. Aceasta indică faptul că apa a fost eliminată din eşantion în timpul primei încălziri şi că ea mai poate influenţa conductibilitatea electrică doar în domeniul temperaturilor mici. Suprapunerea curbelor corespunzătoare temperaturilor mai mari indică o stabilizare a structurii eşantionului şi ca rezultat dependenţa de temperatura a conductibilităţii electrice devine reversibilă.

S-au calculat valorile ΔE ale energiilor de activare termică a conducţiei electrice pentru domeniul de temperatură la care compuşii prezintă conducţie intrinsecă (tabelul 1).

În acelaşi tabel se mai prezinta: τ_c - conductibilitatea electrică a eşantionelor la temperatura camerei; ΔT - intervalul de temperatură în care a fost efectuat tratamentul termic; T_s - temperatura de la care substanţa prezintă conducţie intrinsecă; ΔE_1 - energia de activare în domeniul temperaturilor mici şi Fe^{3+} conţinutul de fier din produsele analizate.

Se constatată că valoarea T_s creşte odată cu creşterea concentraţiei fierului din probe. Această comportare este în concordanţa cu datele din literatură referitoare la influenţa impurităţilor asupra conductibilităţii electrice a materialelor semiconductoare [1,2,7].

Energia de activare E scade cu concentraţia fierului până la concentraţia de 0,09%, după care se observă o creştere a acesteia şi din nou o tendinţă de scădere. Această comportare poate fi explicată pe baza ocupării diferite a poziţiilor cationice de către ionii de fier în probele analizate.

Se constată că în domeniul de frecvenţă cercetat (100-180 kHz), frecvenţa limită până la care probele manifestă proprietăţi capacitive creşte linear cu concentraţia ionilor de fier. Astfel, pentru concentraţii de 0,079 % Fe^{3+} frecvenţa limită este de 103 kHz, iar pentru 0,330 % Fe^{3+} frecvenţa limită este 179 kHz.

Concluzii

Aspectul dependenţei de temperatură a conductibilităţii electrice furnizează informaţii referitoare la puritatea produselor zeolitice. Astfel, proporţional cu creşterea conţinutului de impurităţi Fe^{3+} se evidenţiază o creştere a temperaturii de la care zeolitul NaA prezintă conducţie intrinsecă. În aceleaşi condiţii energia de activare termică a conducţiei electrice este influenţată de prezenţa ionilor Fe^{3+} în diferite poziţii cationice din structura zeolitului NaA.

Bibliografie

1. BUNGET, I., POPOESCU, M., Fizica dielectricilor solizi, Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980
2. RUSU, G.I., Semiconductori organici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982
3. SPITATOS, M., AIRINEI, A., RUSU, G.I., Angev.Macromol Chem., 107, 1982, p. 33
4. SUNEL, V., RUSU, M., CĂPLĂNUŞ, I., RUSU, G.I., Applied Surface Science, nr. 65/66, 1993, p.371
5. IACOMI, F., TRIF., POPOVICI, Ev., Applied Surface Science, nr.65/66, 1993, p.298
6. CRUCEANU, M., POPA, A., POPOVIVI, Ev.,VASILE, A., ALEXANDROAIEI, M., I-ul Simpozion Tehnico-Ştiinţific "Zeoliţii în tehnologia modernă", 1983, p.193
7. GILIN, V., TURUTINA, N.V., SOMAHNA, V.N., Zeolites: Facts, Figures, Future, Ed.P.A.Jacobs şi R.A. van Santen, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989

Intrat în redacţie : 1 II 1994

International Symposium on Sweetners
Simpozionul Internaţional de Îndulcitori

14 - 20 iulie 1996
Ierusalim, Israel

Informaţii: International Symposium on Sweetners
Secretariat, P.O. Box 50060,
Tel Aviv,61500, Israel;
Tel.: 972/3/514 00 14
Fax: 972/3/ 517 56 74

VIRGINIA COMAN
CONSTANTIN MĂRUȚOIU
GHEORGHE MARCU
ANAMARIA ROȘCA

Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic

III. Silicagel R *n*-dodecil

C.Z.: 661.183.7

This research work presents the preparation and the characterization of n-dodecyl chemically modified R silica gel, used as stationary phase in reversed - phase thin - layer chromatography (RR - TLC).

Silicagelul polimeric anorganic este format din particule mici cu stabilitate mecanică, porozitate și geometrie bine definită. Aceste caracteristici sunt preferate pentru materialele suport folosite la obținerea fazelor staționare modificate chimic utilizate în cromatografia cu faze inverse [1-8].

Performanța și selectivitatea separărilor cromatografice realizate pe faze staționare modificate chimic depind în mare măsură de microstructura stratului organic legat de suprafața silicagelului [3, 4, 6-9]. La obținerea fazelor modificate chimic apar două probleme importante: 1) reproductibilitatea la preparare; 2) stabilitatea acestora. Sinteza straturilor organice, în special la substraturile de silicagel, este realizată prin binecunoscuta reacție de organosilanizare care constă în reacția grupelor silanol ale silicagelului cu un organosilan, formând legătură siloxanică Si-O-Si-C [2-4, 7, 10-17].

Proprietățile substratului, densitatea acoperirii superficiale cu ligand, funcționalitatea agenților de legare și lungimea catenei alchil sunt parametri importanți referitor la stabilitatea și selectivitatea fazelor staționare modificate chimic [1-8, 18-20].

Datele din literatură privitor la faza staționară silicagel modificat *n*-dodecil sunt foarte rare [6, 18].

În continuarea studiului efectuat asupra influenței lungimii catenei *n*-alchil în separările prin cromatografia pe strat subțire, utilizând pentru modificarea chimică silicagelul R (Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj - Napoca) [21, 22], în această lucrare se prezintă sinteza și caracterizarea prin analiză elementară de carbon și hidrogen, măsurători de suprafață specifică, spectroscopie în infraroșu și testare cromatografică a silicagelului R modificat chimic cu *n*-dodecil.

Partea experimentală

Sinteza fazei staționare modificată chimic, silicagel R n- dodecil

Sinteza silicagelului R modificat chimic n-dodecenă cuprinde două etape:

Sinteza modificatorului *n*-dodeciltriclorsilan (abreviat $nC_{12}SiCl_3$)

Modificatorul *n*-dodeciltriclorsilan a fost preparat prin reacția de hidrosililare a 1-dodecenei cu triclorsilan (1:1, mol/mol) în prezența acidului hexacloroplatinic (5.10^{-5} atom. gram Pt/l) cu rol de catalizator. Sinteza s-a efectuat într-un balon cu fund rotund (250 ml) pe baie de ulei. Balonul este prevăzut cu trei gâturi utilizate pentru: refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru. În balon s-au introdus triclorsilanul [$\rho(20°C)$= 1,340 g/cm^3, 20 ml] și catalizatorul ($0,3.10^{-5}$ g). Sub agitare magnetică continuă, din pâlnia de picurare s-a adăugat în picături 1-dodecena (ρ=0,760 g.cm^3, 46 ml) la o temperatură a masei de reacție de 50-60°C. După adăugarea întregii cantități de 1-dodecenă, amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică la 110°C timp de 4 h. Reacția a decurs cu randament de 90%. Produsul obținut a fost studiat cu ajutorul analizei elementare și a spectroscopiei IR.

Chim. VIRGINIA COMAN, dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU. Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj - Napoca; prof. dr. GHEORGHE MARCU, chim. ANAMARIA ROȘCA, Universitatea "Babeș - Bolyai" Cluj - Napoca. Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Sinteza silicagelului R modificat chimic *n*-dodecil (abreviat SiO_2-nC_{12} (R))

Silicagelul R modificat *n*-dodecil a fost obținut prin reacția silicagelului R cu modificatorul *n*-dodeciltriclorsilan (2,5:1, g/g) preparat în etapa precedentă. Sinteza a fost efectuată pe baia de apă într-un balon cu fund rotund (250 ml) cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pâlnie de picurare, agitator mecanic, termometru și barbotor de gaz. În balon s-au introdus silicagel R (50 g) și xilen (175 ml), ca mediu de reacție. La amestecul de reacție încălzit la 60°C s-a adăugat din pâlnia de picurare *n*-dodeciltriclorsilanul (20 ml) în picături. Reacția a fost condusă timp de 4 h la 60°C, sub agitare mecanică continuă. Produsul rezultat a fost răcit, apoi filtrat pe pâlnie Büchner și spălat succesiv cu xilen, clorură de metilen și eter etilic anhidru.

Produsul a fost obținut cu un randament de 85%, are aspectul unei pulberi albe și nu este umectat de apă. Silicagelul R modificat chimic *n*-dodecil a fost caracterizat prin analiză elementară (carbon, hidrogen), măsurători de suprafață specifică, spectroscopie IR și testare cromatografică pe strat subțire.

Spectroscopie IR

Spectrele IR au fost înregistrate pe un spectrofotometru Zeiss-Jena Specord 75. Spectrele IR ale 1-dodecenei și *n*-dodeciltriclorsilanului au fost obținute în tehnica film, iar spectrele silicagelului și silicagelului modificat *n*-dodecil, în pastilă de KBr.

Testare cromatografică

Separările cromatografice au fost realizate pe plăci de sticlă (10x14 cm; 0,3 mm) preparate atât cu silicagel R nemodificat, cât și cu silicagel R modificat *n*-dodecil. Pasta depusă pe plăci a fost obținută prin amestecarea fazei staționare cu un liant organic (5%) dizolvat în alcool etilic.

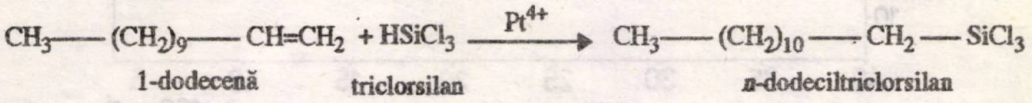
Soluțiile standard (0,1%) a cinci coloranți (tabelul 2) au fost preparate, individual și în amestec, în alcool etilic.

Plăcile cromatografice spotate au fost developate pe o distanță de 10 cm prin tehnica ascendentă cu amestecul binar benzen-acetonă (10:90, v/v), într-o cameră N saturată.

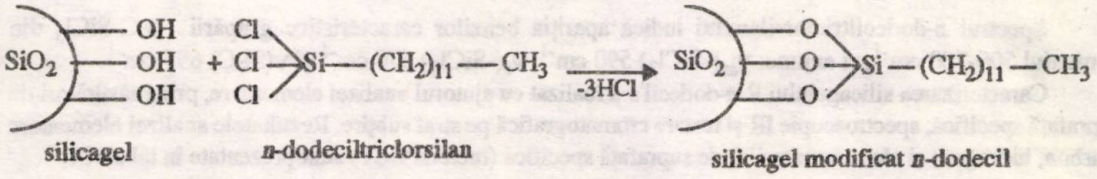
Rezultate și discuții

Cele două etape ale sintezei silicagelului R modificat *n*-dodecil sunt reprezentate de ecuațiile reacțiilor (1) și (2).

Sinteza modificatorului trifuncțional (nC_{12} și $SiCl_3$):



Sinteza silicagelului R modificat n-dodecil (SiO_2-nC_{12}(R)):



În vederea caracterizării fizico-chimice și a testării cromatografice a silicagelului R modificat *n*-dodecil s-au efectuat studii asupra intermediarului (*n*-dodeciltriclorsilan) și a produsului finit.

Caracterizarea *n*-dodeciltriclorsilanului s-a realizat cu ajutorul analizei elementare și a spectroscopiei IR. Rezultatele analizei elementare ale modificatorului (calculat pentru $C_{12}H_{25}SiCl_3$, C, 47,45; H, 8,24%; găsit: C, 47,23; H, 8,02%) indică o bună concordanță între valorile calculate și cele experimentale.

În figurile 1 și 2 sunt redate spectrele IR ale 1-dodecenei și *n*-dodeciltriclorsilanului înregistrate sub formă de film. Studiul comparativ al acestor spectre confirmă formarea *n*-dodeciltriclorsilanului prin dispariția benzilor atribuite vibrațiilor caracteristice pentru dubla legătură din 1-dodecenă [ν(C=C) 1644 cm^{-1}, ν(H-C=)3080 cm^{-1}, δ(H-C=)910 cm^{-1}] respectiv a benzii atribuite vibrației ν(Si-H)2257 cm^{-1}, prezentă în spectrul $HSiCl_3$.

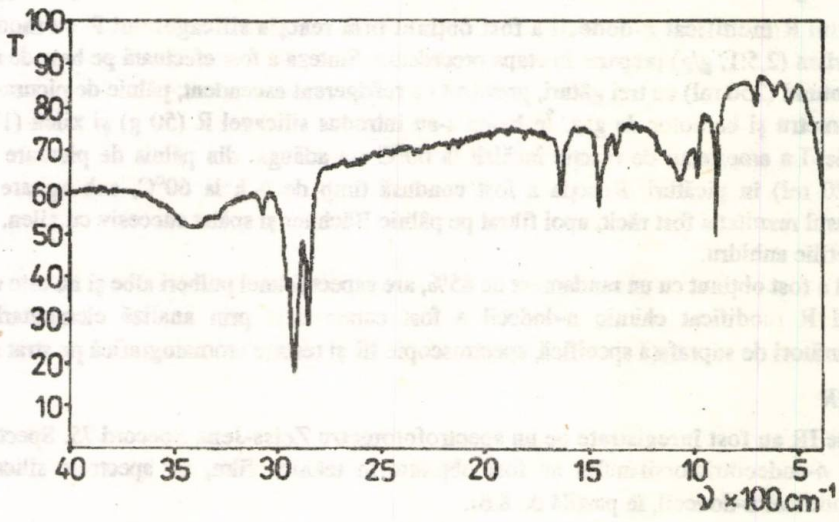


Fig. 1 Spectrul IR al 1-dodecenei

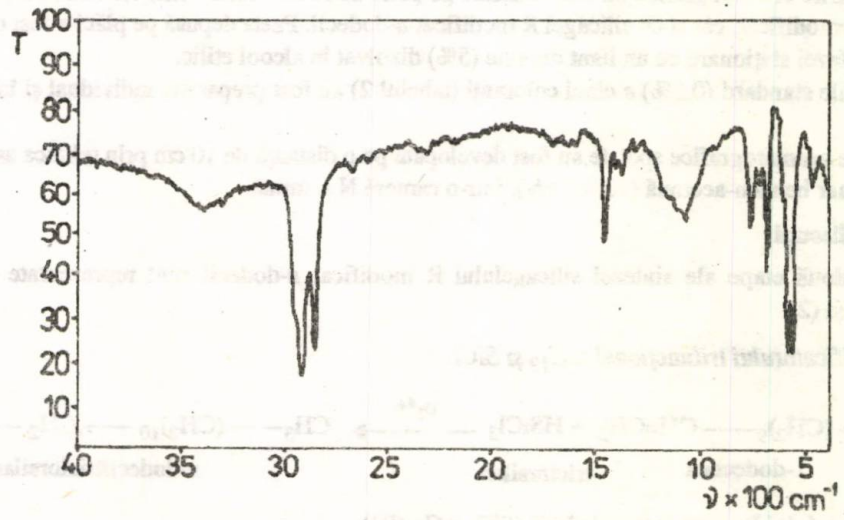


Fig. 2 Spectrul IR al *n*-dodeciltriclorsilanului

Spectrul *n*-dodeciltriclorsilanului indică apariția benzilor caracteristice grupării → C-$SiCl_3$ din domeniul 500-700 cm^{-1}, și anume: ν_{as}(-$SiCl_3$) 590 cm^{-1}, ν_s(-$SiCl_3$) 570 cm^{-1} și ν(Si-C) 695 cm^{-1}.

Caracterizarea silicagelului R *n*-dodecil s-a realizat cu ajutorul analizei elementare, prin măsurători de suprafață specifică, spectroscopie IR și testare cromatografică pe strat subțire. Rezultatele analizei elementare (carbon, hidrogen) și ale măsurătorilor de suprafață specifică (metoda BET) sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

GRADUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEȚEI SILICAGELULUI N-DODECIL
(% C, % H; SUPRAFAȚA SPECIFICĂ - S_{BET}; GRAD DE ACOPERIRE - α)

Silicagel	%C	%H	S_{BET}, m^2/g	α, $\mu mol/m^2$
nemodificat	-	-	278,0	-
modificat *n*-C_{12}	13,06	2,90	98,9	3,97

Calculul densității de acoperire s-a făcut conform formulei (1) [12]:

$$\alpha = \frac{10^6 C}{1200N - C \times M \times S}, \ \mu moli/m^2 \qquad (1)$$

unde:

C reprezintă procentul de carbon măsurat prin analiză elementară;

N - numărul atomilor de carbon din ligand

M - masa moleculară relativă a unității de ligand;

S - suprafața specifică a silicagelului nemodificat.

Datele din tabelul 1 (prezența carbonului și hidrogenului în silicagelul modificat, și scăderea suprafeței specifice a silicagelului modificat *n*-dodecil față de cel nemodificat) indică o bună acoperire a suprafeței silicagelului modificat chimic.

Spectrele IR ale silicagelului R modificat *n*-dodecil și nemodificat, înregistrate în pastile de KBr, sunt redate în figura 3.

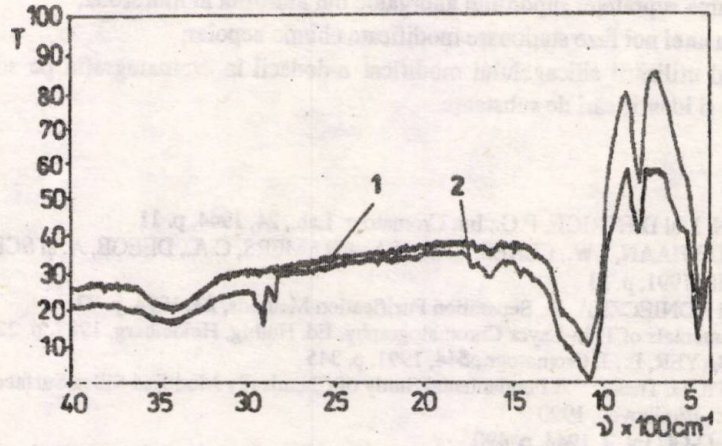


Fig. 3. Spectrul IR al silicagelului R: *1* – nemodificat; *2* – modificat *n*-dodecil

Spectrul IR al silicagelului R modificat *n*-dodecil indică modificările superficiale obținute, și anume:

1) reducerea numărului de grupări silanol și creșterea varietății de legături Si-O reflectate în scăderea intensității benzii ν(OH) în intervalul 3200-3600 cm^{-1} și modificarea formei benzilor ν(Si-O) și ν(Si-O-Si) observate între 800-1300 cm^{-1};

2) apariția grupărilor metilenice (–CH_2–) evidentă din prezența beazii noi caracteristice vibrației ν(CH) din regiunea 2800-3000 cm^{-1};

3) absența benzii caracteristice vibrației ν(Si-Cl) din intervalul 550-700 cm^{-1}, pusă în evidență în spectrul modificatorului *n*-$C_{12}SiCl_3$.

Rezultatele obținute din testarea cromatografică sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE hR_f ALE COLORANȚILOR SEPARAȚI PE PLĂCI CROMATOGRAFICE CU SILICAGEL R ȘI SILICAGEL R MODIFICAT *n*-DODECIL FAZA MOBILĂ: BENZEN-ACETONĂ (10:90, V/V)

Nr. crt.	Colorant	hR_f				Culoarea spotului
		SiO_2		SiO_2-nC_{12}		
		*	**	*	**	
1	Albastru de toluidină	0	0	3	2	albastru
2	Cristal violet	0	0	18	17	violet
3	Negru de Sudan	48	48	28 9	28 9	negru-vernil negru-gri
4	Indofenol	53	50	42	41	albastru[1]/lila[2]
5	Galben de Sudan	75	73	63	62	portocaliu

* = individual; ** = amestec; [1] = pentru SiO_2; [2] = pentru SiO_2 - nC_{12}

Din datele din tabelul 2 reiese că pe straturile cu fază inversă se obţin separări mult mai bune. Acest fapt se datorează silicagelului modificat nepolar, care prezintă caracteristici cromatografice diferite de cele ale silicagelului nemodificat. De asemenea, se poate observa modificarea ordinii de migrare a coloranţilor (albastru de toluidină, cristal violet, negru de Sudan). În cazul colorantului negru de Sudan se observă separarea acestuia pe fază staţionară silicagel R modificat *n*-dodecil în doi componenţi, în condiţiile silicagelului modificat chimic spoturile sunt bine conturate şi nu prezintă coadă ca în cazul silicagelului R nemodificat.

Concluzii

Silicagelul modificat chimic pe bază de 1-dodecenă preparat pornind de la silicagel R, se obţine cu un randament bun, are caracteristici fizico-chimice şi comportare cromatografică ce îi permit utilizarea ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire cu fază inversă.

Datele obţinute din studiile efectuate arată:

1) modificarea suprafeţei suportului anorganic din hidrofilă în hidrofobă;

2) formarea unei noi faze staţionare modificate chimic nepolar;

3) avantajul utilizării silicagelului modificat *n*-dodecil în cromatografia pe strat subţire cu fază inversă la separări şi identificări de substanţe.

Bibliografie

1. FALKENHAGEN, J. şi DIETRICH, P.G., Int. Cromatogr. Lab., **24**, 1944, p. 11
2. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., CRAMERS, C.A., DEEGE, A. şi SCHOMBURG, G.J., J. Cromatogr., **540**, 1991, p. 53
3. BIERNAT, J.F. şi KONIECZKA, P., Separation Purification Methods, **23**, 1994, p. 77
4. GEISS, F., Fundamentals of Thin-Layer Chromatography, Ed. Hüthig, Heidelberg, 1987, p. 226
5. ALBERT, K. şi BAYER, E., J. Cromatogr., **544**, 1991, p. 345
6. HETEM, M.J.J., Ph. D. Thesis: " A Fundamental Study of Chemically Modified Silica Surfaces in Chromatography", Eindhoven, 1990
7. MAJORS, R.E., LC-GC Int. **7**, 1944, p. 490
8. WIRTH, M.J., LC-GC Int., **7**, 1994, p. 626
9. KIRKLAND, J.J. şi HENDERSON, J.W., J. Cromatogr. Sci., **32**, 1994, p. 473
10. SANDOVAl, J.E. şi PESEK, J.J., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 2634
11. MATUS, Z. şi OHMACHT, R., Chromatographia, **30**, 1990, p. 318
12. MEIOUET, F., FÉLIX, G., TAIBI, H., HOMMEL, H. şi LEGRAND, A.P., Chromatographia, **31**, 1991, p. 335
13. KRAUSE, E., SMETTAN, D., LOTH, F. şi HERMA, H. J. Cromatogr., **520**, 1990, p. 263
14. PESEK, J.J. şi RASHET, W., Chromatographia, **30**, 1990, p. 442
15. KIRKLAND, J.J., GLAJCH, J.L. şi FARLEE, R.D., Anal. Chem., **61**, 1989, p. 2
16. ZHANG, R., XIE, Z., ZHAO, R., LI, X., LIU, G., AGUILAR, M.I. şi HEARN, M.T.W., Anal. Chem., **63**, 1991, p. 1861
17. SCHMID, J., ALBERT, K. şi BAYER, E.J., Cromatogr. A., **694**, 1995, p. 333
18. HETEM, M.J.J., DE HAAN, J.W., CLAESSENS, H.A., VAN DE VEN, L.J.M. şi CRAMERS, C.A., Anal. Chem., **62**, 1990, p. 2288
19. LODKOWSKI, R., KRUSZYNSKA, E., SUPRYNOWICZ, Z. şi BUSZEWSKI, B., Chem. Anal., Varşovia, **39**, 1994, p. 543
20. KOWALSKA, T., WITKOWSKA, B. şi MROZEK, T., J. Planar Chromatogr.-Mod. TLC, **4**, 1991, p. 385
21. COMAN, V., MĂRUŢOIU, C., MARCU, G. şi GRECU, R., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, 1994, p. 781
22. COMAN, V. MĂRUŢOIU, C., MARCU, G. şi PINTEA, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, 1995, p. 742

Intrat în redacţie: 20. XII. 1995

DANIELA LAVRIC
VASILE LAVRIC
GHEORGHE SOARE
OVIDIU MUNTEAN
EMIL DANCIU

Schimbătoare de căldură cu aripioare

II. Dimensionare autoadaptivă

C.Z.: 536.27

The correct sizing of the finned heat exchangers is very important for the chemical and petrochemical industry, because of the high flow-rates of process liquid and air involved requiring pumping energy and, therefore, high operating expenses. Consequently a high performance algorithm, as well as a selection criterion for the best heat exchanger, must be worked out. The self adaptability consists in the simultaneous utilization of the two working tools thus creating the possibility to select, from the possible solutions multitude, the most proper one.

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate problemele fundamentale care apar în cazul proiectării schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare, caz particular de schimbătoare de căldură cu suprafaţă extinsă. S-au evidenţiat caracteristicile geometrice ale unei secţii (schimbătorul fiind format din mai multe astfel de secţii legate în serie sau/şi în paralel) şi au fost prezentate geometria şi relaţiile de calcul, care pot fi folosite în elaborarea unui model matematic al schimbătorului de căldură cu ţevi cu aripioare elicoidale.

Dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare ridică probleme deosebite datorită faptului că o anumită arie de transfer poate fi repartizată în diverse moduri atât prin componenţa unei secţii (număr de secţii şi ţevi pe rând) cât şi prin legarea serie-paralel a secţiilor, modificându-se astfel ariile de curgere ale celor două fluide, deci vitezele de curgere, coeficienţii de transfer termic şi pierderile de presiune (consumul de energie pentru acţionarea ventilatoarelor şi pompelor).

Numărul mare de necunoscute:

- viteza de circulaţie a aerului;
- temperatura de ieşire a aerului;
- geometria schimbătorului;
- număr de secţii:
- pe verticală (legate în paralel);
- pe orizontală (legate în serie);
- număr de ţevi pe orizontală;
- număr de rânduri de ţevi;
- număr de treceri pentru fluidul tehnologic

ca şi interdependenţa dintre aceşti parametri, face ca dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare să fie posibilă doar printr-un calcul iterativ.

Algoritmul de dimensionare realizat, care va fi prezentat în lucrarea de faţă, are un grad ridicat de generalitate, putând fi folosit pentru o gamă largă de fluide tehnologice, pentru orice tip şi dimensiuni de aripioare şi pentru orice tip de schimbător de căldură (condensatoare sau/şi răcitoare cu ţevi cu aripioare sau chiar lise). Programul de calcul prevede o strategie de căutare autoadaptivă, geometria schimbătorului modificându-se până la satisfacerea restricţiilor legate de domeniile de valori permise pentru vitezele de circulaţie ale fluidelor, pentru temperatura de ieşire a aerului şi pentru consumul de energie la ventilatoare.

Ing. DANIELA LAVRIC, ing. VASILE LAVRIC, dr. ing. GHEORGHE SOARE, prof. dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, şi prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Modelul fizic

Unitatea fundamentală a schimbătoarelor de căldură răcite cu aer o constituie secţia. Aceasta este alcătuită din ţevi dispuse orizontal, prevăzute cu aripioare sau netede, prinse între două plăci tubulare. Dimensiunile unei secţii sunt semistandardizate, în sensul că numerele de ţevi pe verticală, N_H, şi pe orizontală, N_B, nu pot lua decât anumite valori (N_H = 11,14, 18, 22, 26, 30, 34; N_B = 3, 4, 5, 6, mai rar 8, 10 sau 12). Numărul de treceri ale fluidului tehnologic se confundă, de obicei, cu numărul de ţevi pe verticală (dacă viteza de circulaţie a fluidului tehnologic este prea mică, se consideră două rânduri de ţevi pe un pas).

Secţiile pot fi legate în paralel sau în paralel şi serie modificându-se, astfel, secţiunile de curgere ale fluidelor.

Model matematic

Calculul termic

Dimensionarea schimbătoarelor de căldură presupune rezolvarea modelului matematic compus din ecuaţiile de bilanţ termic şi de transfer termic însoţite de ecuaţiile ce definesc diferenţa de temperatură medie logaritmică şi coeficienţii de transfer termic (total şi parţial).

Ecuaţia de bilanţ termic permite evaluarea debitului caloric schimbat în aparat, Q:

$$Q = G_1(h'_1 - h''_1) = G_2 c_2 (t'_2 - t'_2) \tag{1}$$

În mod obişnuit, pentru dimensionarea schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare, ecuaţia de transfer termic este folosită în una din formele:

$$Q = kA\,\Delta t_m = k_n A_n \Delta t_m \tag{2}$$

în care A este aria extinsă, iar A_n, aria suprafeţei ţevilor netede.

În cazul circulaţiei în curent încrucişat, când fluidul tehnologic trece de N ori prin aparat, diferenţa medie de temperatură se poate calcula cu relaţia [2]:

$$\Delta t_m = \frac{\pm \Delta t_{int}}{-N ln\left\{1 + \frac{\Delta t_{int}}{\Delta t_{ext}} ln\left[\frac{\Delta t_{int} - \Delta t_{ext}}{\Delta t_{int} - \Delta t_{ext}\left(\frac{\Delta t_{cr}}{\Delta t_{cc}}\right)^{1/N}}\right]\right\}} \tag{3}$$

Dacă se utilizează în calcul suprafaţa exterioară a ţevilor netede, considerate fără aripioare, aceasta se poate determina, ţinând cont de elementele ce alcătuiesc schimbătorul, astfel:

$$A_n = \pi d L_a N_{TT} = \pi d(L - n_S l_S - 2l_c) N_{TT} = \pi d L_a N_B N_H N_p n_S \tag{4}$$

în acest caz, impunându-se folosirea coeficientului total de transfer termic, k_n, raportat la această suprafaţă de transfer termic:

$$k_n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_1} + r_1\right)\frac{d}{d_1} + \frac{\delta_p}{\lambda_p}\frac{d}{d_m}(r_c + r_a + r_2 + \frac{1}{\alpha_2})\frac{1}{\varphi}} \tag{5}$$

Coeficientul de extindere, φ, se calculează din relaţia de definiţie:

$$\varphi = \frac{A}{A_n} = 1 - \frac{b}{p} + \frac{(D+d)h}{dp} + \frac{Db}{dp} \tag{6}$$

Pentru schimbătoarele cu ţevi lise, $\varphi = 1$ şi $r_c = r_a = 0$.

Calculul coeficientului de transfer termic de partea fluidului tehnologic, α_1, se face ţinând cont de procesul pe care-l suferă acesta: răcire, condensare etc. În tabelul 1 sunt prezentate relaţii criteriale pentru determinarea coeficientului de transfer termic de partea fluidului tehnologic, α_1.

Tabelul 1

RELAȚII CRITERIALE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI PARȚIAL DE TRANSFER TERMIC DE PARTEA FLUIDULUI TEHNOLOGIC

Relația criterială	Observații	Bibliografie
$Re_1 < 2000$ $\frac{d_i}{L_a} < 50 \quad Nu_1 = 1,84\,(Re_1 Pr_1)^{1/3}\frac{d_i}{L_a}$ $\frac{d_i}{L_a} > 50 \quad Nu_1 = 0,475\,(Re_1 Pr_1)^{1/3}$ $Re_1 > 10^4$ $Nu_1 = 0,027\,Re_1^{0,8} Pr_1^{0,33}$ $2000 < Re_1 < 10^4$ $Nu_1 = (Nu_{1t} - Nu_{1l})\frac{Re_1 - 2000}{8000} + Nu_{1_l}$	Convecție forțată într-un răcitor, sau în zona de răcire a unui condensator $Nu_{1l} = Nu_1$ calculat cu $Re_1 = 2000$ $Nu_{1t} = Nu_1$ calculat cu $Re_1 = 10^4$	[3]
$\alpha_1 = 0,725\sqrt[4]{\frac{r_1 g \rho_c^2 \lambda_c^3}{\eta_c (t_1 - t_{p1})\, d_l}}$	Condensare totală	[4]
$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{1,g}}\frac{Q_g}{Q} + \frac{1}{\alpha_{1,c}}\frac{Q_c}{Q}}$	Condensare în prezență de gaze necondensabile	
$Nu_1 = \frac{\alpha_1 d_i}{\lambda_1}\left[1 - \left(1 + \frac{(1-\dot{x})\,\rho_l}{\dot{x}\varepsilon\rho_g}\right)\right]^{-1/2}$ $Re_1 Fr_1 < 109$ $Nu_1 = 0,0066A(Re_1 Fr_1)^{0,473}$ $Re_1 Fr_1 > 109$ $Nu_1 = 0,015A(Re_1 Fr_1)^{0,3}$ $A = \frac{\dot{x}}{1-\dot{x}}\left(\frac{\rho_l}{\rho_g}\right)^{0,3}\left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{0,8} Re_1^{0,35} Pr_1^{0,42}$ $\varepsilon^{-3} = \varepsilon_1^{-3} + \varepsilon_2^{-3};\ \log\varepsilon_1 = 0,9592 + \log B$ $\log\varepsilon_2 = \left[0,1675 - 0,055\log\frac{e}{d_i}\right]\log B - 0,67$ $B = \frac{\dot{x}}{1-\dot{x}}\frac{\rho_l}{\rho_g}\left(\frac{\eta_l}{\eta_g}\right)^{-0,5}(Re_1 Pr_1)^{-1/6}$	Curgere bifazică	[8]

Coeficientul de transfer termic de partea aerului, α_2, se poate calcula pe baza factorului Colburn, j, (care variază, de obicei, linear cu criteriul Reynolds în diagramele dublu logaritmice prezentate în literatură pentru diferite tipuri de aripioare şi de suprafeţe de transfer [5]), sau cu ajutorul relaţiilor criteriale [1].

Pentru schimbătorul de căldură cu ţevi netede se poate utiliza relaţia:

$$Nu_2 = F\left[0,3 + \sqrt{Nu_{2,l}^2 + Nu_{2,t}^2}\right] \tag{7}$$

în care lungimea caracteristică este $l_c = \pi\frac{d}{2}$.

$$Nu_{2,l} = 0,664\sqrt{Re_2 Pr_2} \tag{8}$$

$$Nu_{2,t} = 0,037Re_2^{0,8}\frac{1}{\left(1+\frac{2,443}{Re_2^{0,1}}\right)(Pr_2^{2/3}-1)} \tag{9}$$

$$F = 1 + \frac{1,87 - 1,7\frac{d}{P_h}}{\frac{4p_b}{d}\left(1-\frac{\pi d^2}{4p_b p_H}\right) - 0,4} \tag{10}$$

$$Re_2 = w_2\frac{2}{\eta_2}\frac{\frac{d(p_B-d)}{2p_B}}{1-\frac{\pi d^2}{4p_B p_H}} \tag{11}$$

Deoarece temperatura aripioarei scade de la bază la vârf, coeficientul parţial de transfer termic de partea aerului este, şi el, variabil. De aceea, în calculul coeficientului total de transfer termic, se foloseşte un coeficient parţial de transfer termic efectiv, α'_2, calculat cu ajutorul celui real şi al eficacităţii medii a suprafeţei de transfer termic, η_m:

$$\alpha'_2 = \alpha_2\eta_m \tag{12}$$

Eficacitatea medie a suprafeţei de transfer termic depinde de aria suprafeţei de transfer termic dată de aripioare, A_a, de aria suprafeţei lise dintre acestea, A_s ($A=A_a+A_s$), şi de eficacitatea aripioarei, η_a, astfel:

$$\eta_m = \frac{\eta_a A_a + A_S}{A} \tag{13}$$

Pentru a ţine seama de efectul micşorării temperaturii aripioarei de la bază la vârf, s-a introdus rezistenţa termică a aripioarei r_a, prin relaţia:

$$r_a = \frac{1}{\alpha'_2} - \frac{1}{\alpha_2} \tag{14}$$

Folosind ecuaţiile (13) şi (14) şi ţinând seama şi de rezistenţa depunerilor, ecuaţia (14) devine:

$$r_a = \left(\frac{1}{\alpha_2} + r_2\right) \frac{1 - \eta_a}{\frac{A_s}{A_a} + \eta_a} \tag{15}$$

Eficacitatea aripioarei, η_a, se determină cu relații specifice tipului de aripioară [1]. Pentru aripioare circulare, se poate aplica relația [3]:

$$\eta_a = \frac{3(1 + r_2\alpha_2)}{3(1 + r_2\alpha_2) + C_a\alpha_2} \tag{16}$$

în care C_a înglobează constantele geometrice ale aripioarei:

$$C_a = \frac{(D - d_r)^2}{2\lambda_a b}\sqrt{\frac{D}{d_r}} \tag{17}$$

Calculul hidrodinamic

Pentru a stabili consumul energetic la pomparea fluidelor prin schimbătorul de căldură, este necesar să se cunoască pierderile de presiune pe fiecare circuit.

În tabelul 2 sunt prezentate relațiile ce pot fi folosite la evaluarea pierderilor de presiune de partea fluidului tehnologic.

Cunoscând pierderea de presiune de partea fluidului tehnologic, se poate determina puterea de pompare:

$$P_1 = \Delta p_1 \frac{G_1}{\rho_1}\frac{1}{\eta_p} \tag{18}$$

Principalele pierderi de presiune pe traseul aerului sunt:

- diferența de presiune dinamică realizată de ventilator, $\Delta p'$;
- căderea de presiune determinată de frecare la trecerea aerului prin fascicul, Δp.

$$\Delta p' = \frac{\rho_2 w^2}{2} \tag{19}$$

În relația (19), w este viteza aerului în secțiunea carcasei ventilatorului, cu diametrul Dv.

Căderea de presiune, determinată de frecarea în fascicul, se poate calcula cu relația Fanning:

$$\Delta p = 4f\frac{L}{d_{ech}}\rho_2\frac{w_2^2}{2} \tag{20}$$

O parte din relațiile din literatură, ce permit calculul coeficientului de frecare, au fost sintetizate în [1], (tabelul 6).

Căderea de presiune poate fi determinată utilizând diverse relații obținute experimental, câteva fiind prezentate în tabelul 3, [2].

Diferența de presiune totală compensată de ventilator este:

$$\Delta p_2 = C(\Delta p + \Delta p') \tag{21}$$

Factorul C ține seama și de celelalte căderi de presiune existente (în difuzor, în jaluzele etc.) ($C = 1{,}2 \div 1{,}3$) [2].

În cazul schimbătoarelor de căldură cu țevi netede, pentru calculul pierderii de presiune statică la trecerea aerului prin fasciculul de țevi se poate folosi relația:

$$\Delta p = (2 \div 3{,}3N_H)w_2^2\rho_2 Re^{-0{,}28} N_A \tag{22}$$

Puterea consumată de ventilatoare se calculează cu relația:

$$P_2 = \frac{\Delta p_2 G_2}{\rho_2 \eta_v \eta_t} \tag{23}$$

Tabelul 2

RELAȚII PENTRU CALCULUL PIERDERII DE PRESIUNE DE PARTEA FLUIDULUI TEHNOLOGIC

Relația de calcul	Observații	Bibliografie
$\Delta p_1 = (\sum \lambda_i \frac{NL}{d_i} + \sum \xi_i) \frac{\rho_1 w_1^2}{2} N_s N_p$ $Re_1 < 2300; \lambda = \frac{64}{Re_1}$ $2300 < Re_1 < 10^5; \lambda = \frac{0,3164}{Re_1^{0,25}}$ $Re_1 > 10^5; \lambda = \frac{1}{(1,81 \log Re_1 - 1,5)^2}$	Căderea de presiune la curgerea unei singure faze (schimbătorul de căldură funcționează ca răcitor, sau în zona de răcire a vaporilor sau/ și lichidului). Felul rezistenței: ξ_1 Intrare sau ieșire din cameră: 1,5 Întoarcere 180° între treceri: 2,5 Intrare sau ieșire din țevi: 1,0	[13]
$\Delta p_1 = 1,5 \Delta p_{cond} N_{TT}$	Condensare totală Δp_{cond} = pierderea de presiune pentru țeava plină cu condens	
$\Delta p_{bifazic} = \Delta p_1 \Phi_L$ $\Phi_L = \sqrt{1 + \frac{c}{x} + \frac{1}{x^2}}$	Curgere bifazică Δp_1 = pierderea de presiune corespunzătoare curgerii individuale a lichidului Regim de curgere: Faza gazoasă / Faza lichidă; c turbulent / turbulent: 20 vâscos / turbulent: 12 turbulent / vâscos: 10 vâscos / vâscos: 5	[7]

Tabelul 3

RELAȚII PENTRU CALCULUL CĂDERII DE PRESIUNE
LA CURGEREA PESTE UN FASCICUL DE ȚEVI CU ARIPIOARE [2]

Nr.crt.	Relația de calcul	Observații
1	$\Delta p = \frac{18,93}{Re^{0,316}} N_H \rho_2 w_2^2 \left(\frac{d}{p_H}\right)^{0,927} \left(\frac{p_H}{p_B}\right)^{0,515}$	d = lungime caracteristică
2	$\Delta p = \frac{0,99}{Re^{0,24}} N_H \rho_2 w_2^2 \left(\frac{d}{p}\right)^{0,72}$	d = lungime caracteristică
3	$\Delta p = \frac{0,563}{Re^{0,146}} N_H \rho_2 w_2^2 \left(\frac{p_B}{d_h}\right)^{0,6}$	d_h = diametrul hidraulic echivalent (lungime caracteristică)
4	$\Delta p = \frac{3,96}{Re^{0,31}} N_H \rho_2 w_2^2 \left(\frac{p_H - d}{d}\right)^{0,14} \left(\frac{d}{p-d}\right)^{0,13} \left(\frac{nh}{1-nb}\right)^{0,12}$	d_h = diametrul hidraulic echivalent (lungime caracteristică)

Restricţii

Rezolvarea modelului matematic se face ţinând seama de anumite restricţii. Cele mai importante dintre acestea sunt:

- dimensionarea schimbătoarelor de căldură răcite cu aer se face pentru condiţii defavorabile (temperatura aerului atmosferic ridicată, la noi în ţară 30-32°C);
- temperatura de evacuare a produsului răcit trebuie să fie peste 50°C;
- temperatura de evacuare a aerului se admite aproximativ egală cu temperatura de evacuare a produsului plus 0 + 20°C;
- viteza aerului în secţiunea minimă de curgere trebuie să fie cuprinsă între 3 şi 9 m/s (în mod obişnuit, 5 + 7 m/s), pentru ca transferul de căldură şi căderea de presiune a aerului să fie acceptabile;
- viteza de circulaţie a fluidului tehnologic se impune a fi cuprinsă între 0,5 + 1 m/s.

Algoritmul dimensionării schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare

Pe baza modelului matematic prezentat a fost întocmit algoritmul de dimensionare autoadaptivă a schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare, ţinându-se cont şi de restricţiile prezentate.

Acesta comportă următoarele etape:

1. Iniţializarea parametrilor de operare, a dimensiunilor geometrice şi a restricţiilor;
2. Se calculează temperatura medie a fluidului tehnologic;
3. Calcul de proprietăţi fizice ale fluidului tehnologic la temperatura medie;
4. Calcul de viteză masică fluid tehnologic;
5. Calcul de sarcină termică schimbător;
6. Se propune t''^2;
7. Calculul proprietăţilor fizice ale aerului la temperatura sa medie;
8. Număr treceri = 1;
9. Calcul de diferenţă de temperatură medie logaritmică;
10. Calculul ariei de transfer necesară;
11. Calculul numărului total de ţevi cu geometrie standardizată;
12. Calculul coeficientului parţial de transfer termic de partea fluidului tehnologic;
13. Calculul coeficientului parţial de transfer termic de partea aerului pentru curgerea peste un fascicul de ţevi netede;
14. Calculul coeficientului total de transfer termic;
15. Repartizarea ariei de transfer: se obţin numărul de ţevi pe verticală şi pe orizontală într-o secţie şi numărul de secţii legate în paralel;
16. Se face numărul de treceri egal cu numărul de rânduri; în caz de inegalitate cu cel cu care s-a lucrat, salt la 9;
17. Se compară viteza lineară a fluidului tehnologic cu limita inferioară a domeniului de valori permise; dacă valoarea acesteia este mai mică decât limita inferioară se înseriază secţiile; salt la 15;
18. Se compară viteza lineară a fluidului tehnologic cu limita maximă a domeniului de valori permise; dacă valoarea acesteia este mai mare decât limita superioară, se micşorează numărul de treceri (considerând două rânduri de ţevi/pas); salt la 9;
19. Calculul căderii de presiune de partea fluidului tehnologic şi al puterii de pompare;
20. Calculul coeficientului parţial de transfer termic de partea fluidului tehnologic;
21. Calculul coeficientului parţial de transfer termic la curgerea aerului peste fasciculul de ţevi cu aripioare;
22. Calculul coeficientului total de transfer termic;
23. Calculul ariei de transfer termic şi al ariei de curgere;
24. Calculul vitezei reale a aerului. Se compară viteza reală cu cea de la iteraţia anterioară. În caz de inegalitate se calculează, cu această viteză, temperatura aerului la ieşirea din schimbător; salt la 9;
25. Se verifică dacă viteza aerului este mai mică decât valoarea maximă permisă pentru viteza aerului; salt la 9;
26. Se calculează căderea de presiune de partea aerului;
27. Se calculează numărul de ventilatoare;
28. Se calculează puterea consumată de ventilatoare.

Rezultate şi discuţii

Modelul matematic de dimensionare a schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare a fost rezolvat pentru diferite condiţii de operare tehnologică, impunându-se restricţii severe, pentru a testa capacitatea de autoadaptare a programului de calcul realizat pe baza algoritmului prezentat.

În tabelul 4 sunt prezentate valorile datelor de proiectare împreună cu restricţiile aferente pentru care a fost rulat programul de dimensionare. Trebuie precizat că restricţia impusă valorii minime pentru viteza aerului a fost mai puţin respectată, permiţându-se operarea schimbătorului până la valori cu 10% mai mici.

Tabelul 4

VALORILE DATELOR DE PROIECTARE ŞI A RESTRICŢIILOR ATAŞATE PARAMETRILOR DINAMICI W_1, W_2

Nr.crt.	G_1, kg/s	w_1, m/s		w_2, m/s		t'_1, °C	t''_1, °C	t'_2, °C
		min	*max*	*min*	*max*			
1	3	0,1	1,0	0,1	1,0	150	50	32
2	6							
3	9							
4	12							
5	15							

Rularea programului cu două puncte de start situate către marginile superioară, respectiv inferioară ale restricţiilor, a dus la obţinerea a două schimbătoare care, îndeplinind aceeaşi sarcină, aveau configuraţii geometrice şi viteze de curgere ale fluidelor, diferite. Aceasta a dus la concluzia existenţei multiplicităţii soluţiilor, care înseamnă existenţa, chiar pentru aceeaşi arie de transfer termic, a unor geometrii diferite, cu implicaţii asupra valorilor parametrilor de operare. În consecinţă, domeniul restricţiilor, pentru cele două fluide, a fost împărţit într-un număr de cinci intervale, din care au fost alese perechile de puncte de start pentru calculul iterativ de dimensionare a schimbătorului de căldură cu suprafaţă extinsă.

Pentru accelerarea convergenţei către valorile staţionare s-a utilizat o tehnică de relaxare pentru calculul noii valori a vitezei aerului, utilizând relaţia:

$$w_2^{i+1} = w_2^{i}\gamma + w_2^{i+1}(1-\gamma) \qquad (24)$$

în care:

$\gamma \in [0,1]$ poartă numele de factor de relaxare, valoarea sa evidenţiind ponderea pe care viteza fazei gazoase în iteraţia anterioară, *i*, o are în stabilirea noii viteze în iteraţia, *i*+1. În cursul rulărilor test efectuate, s-a observat că, în unele cazuri, au fost obţinute geometrii diferite pentru valori diferite ale factorului de relaxare, în condiţiile menţinerii nemodificate a punctului de start (w_1^0, w_2^0). Din acest motiv, găsirea tuturor soluţiilor a necesitat ca fiecărui punct de start să-i fie asociate zece valori ale factorului de relaxare, alese echidistant din intervalul de variaţie.

Rezultatele obţinute prin procedura descrisă, evidenţiază multiplicitatea soluţiilor modelului matematic, datorată caracterului său nelinear. Există, deci, o diversitate de geometrii şi condiţii de operare pentru schimbătorul de căldură cu aripioare care să permită prelucrarea unui debit impus de fluid tehnologic în condiţii specificate.

După cum se observă în figura 1, în care este reprezentată valoarea raportului energetic (definit ca puterea consumată la vehicularea celor două fluide pe sarcina termică a schimbătorului) în funcţie de numărul total de ţevi (proporţional cu aria totală de transfer termic), soluţiile modelului matematic sunt grupate pentru anumite valori ale ariei de transfer termic. Aceasta se explică prin semistandardizarea menţionată anterior, care discretizează domeniul fezabil. Valorile diferite ale raportului energetic, corespunzător unei arii de transfer, semnifică posibilitatea operării schimbătorului proiectat în diferite condiţii.

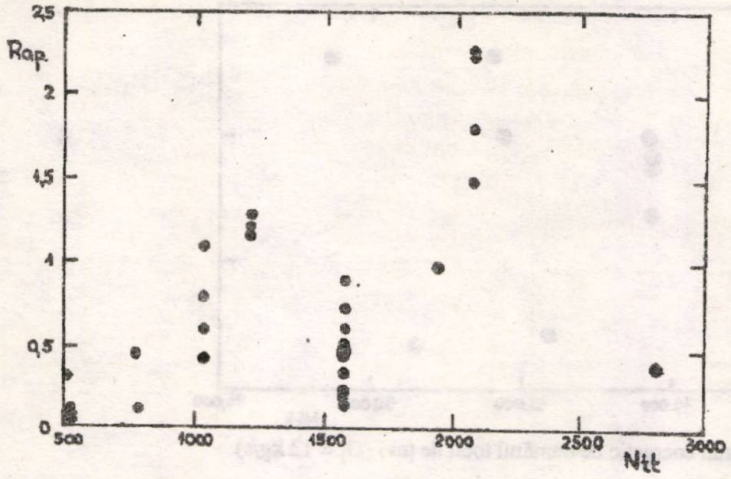


Fig. 1. Dependența raportului energetic de numărul total de țevi ($G_1 = 3$ kg/s)

Din figura 1 se observă tendința ca, pe măsură ce aria de transfer crește, să crească și valorile rapoartelor energetice corespunzătoare stărilor staționare evidențiate.

Pe măsură ce debitul de fluid tehnologic crește (fig. 2-5), se observă micșorarea numărului de stări permisive, precum și tendința acestora de a se grupa în domenii mai înguste ale rapoartelor energetice. De asemenea, poate fi evidențiată tendința de creștere a valorii acestor rapoarte, odată cu debitul de fluid tehnologic.

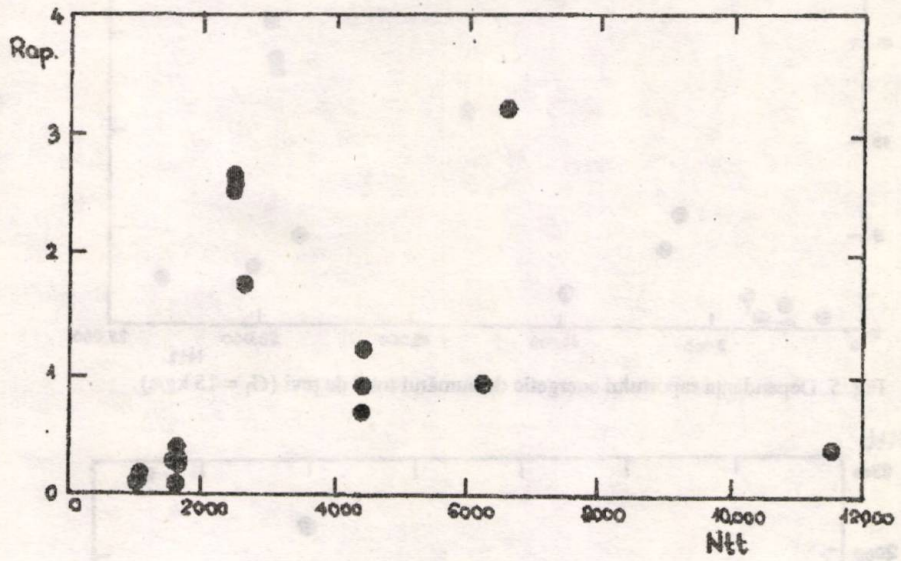


Fig. 2. Dependența raportului energetic de numărul total de țevi ($G_1 = 6$ kg/s)

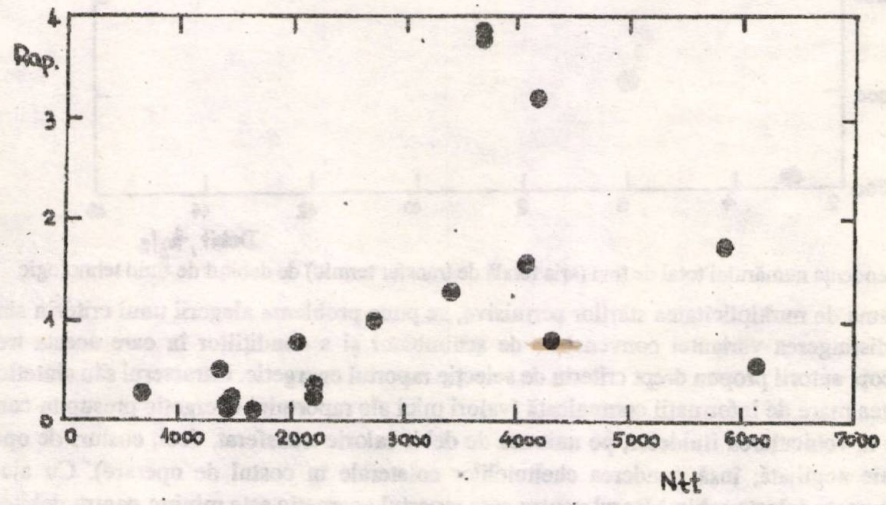


Fig. 3. Dependența raportului energetic de numărul total de țevi ($G_1 = 9$ kg/s)

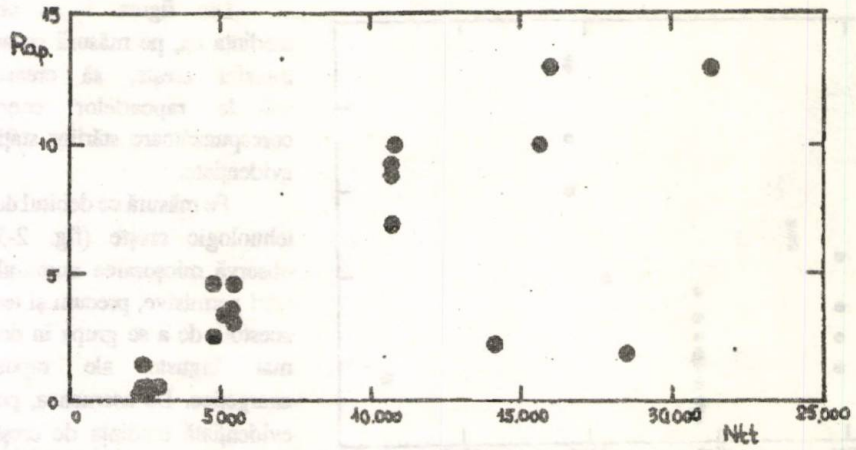


Fig. 4. Dependența raportului energetic de numărul total de țevi (G_1 = 12 kg/s)

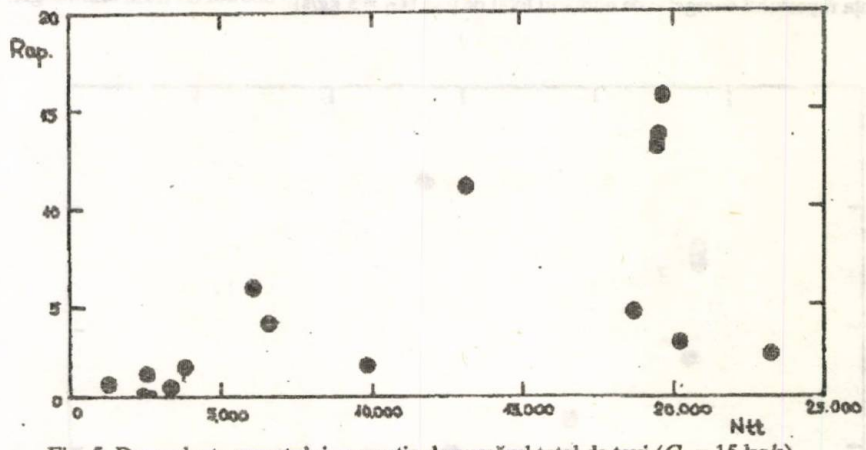


Fig. 5. Dependența raportului energetic de numărul total de țevi (G_1 = 15 kg/s)

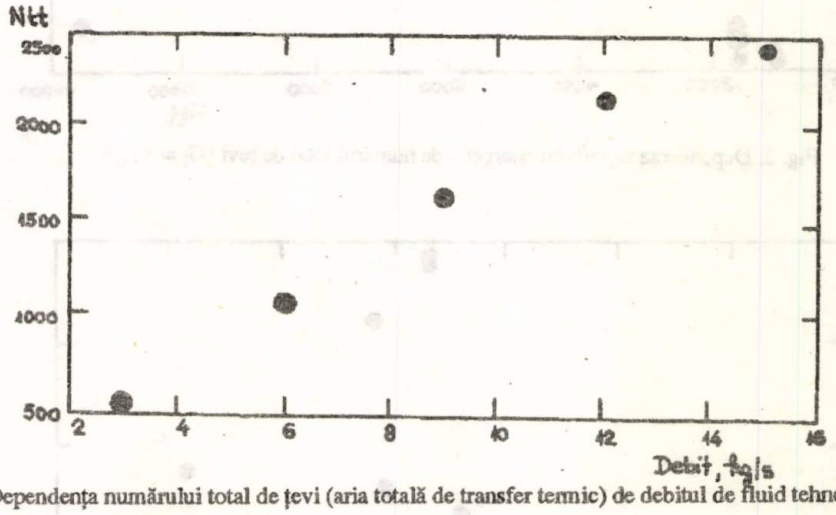


Fig. 6. Dependența numărului total de țevi (aria totală de transfer termic) de debitul de fluid tehnologic

Ținând seama de multiplicitatea stărilor permisive, se pune problema alegerii unui criteriu sintetic care să permită distingerea variantei convenabile de schimbător și a condițiilor în care acesta trebuie operat. În acest scop, autorii propun drept criteriu de selecție raportul energetic. Caracterul său sintetic este relevat de cantitatea mare de informații comunicată (valori mici ale raportului energetic presupun consum scăzut de energie la vehicularea fluidelor, pe unitatea de debit caloric transferat, deci, costuri de operare scăzute; nu trebuie neglijată, însă ponderea cheltuielilor colaterale în costul de operare). Cu ajutorul acestui criteriu, se poate selecta schimbătorul pentru care raportul energetic este minim; pentru debitele de lucru utilizate, folosirea acestui criteriu a permis alegerea geometriilor prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

SCHIMBĂTOARELE DE CĂLDURĂ AVÂND RAPOARTE ENERGETICE MINIME

Nr. crt.	G_1, kg/s	W_2, m/s		W_1, m/s	W_2, m/s	t_2'', °C	k, W/ m^2K	n_{tt}, buc	n_p	n_s	n_B	n_H
		min	max									
1	3	3	9	0,51	3,20	58,8	85,4	528	1	2	22	12
2	6	3	9	0,51	3,20	58,7	85,4	1056	2	2	22	12
3	9	3	9	0,50	3,20	58,1	84,7	1632	2	2	34	12
4	12	3	9	0,50	3,18	58,5	84,9	2160	3	2	30	12
5	15	3	9	0,55	4,00	55,3	88,2	2448	3	2	34	12
6	3	5	7	0,51	5,40	48,0	87,7	528	1	2	22	12
7	6	5	7	0,51	5,30	48,1	87,7	1056	2	2	22	12
8	9	5	7	0,56	5,70	48,7	90	1440	2	2	30	12
9	12	5	7	0,58	5,70	49,1	90,6	1872	3	2	26	12
10	15	5	7	0,41	4,50	47,5	82,5	3264	4	2	36	12

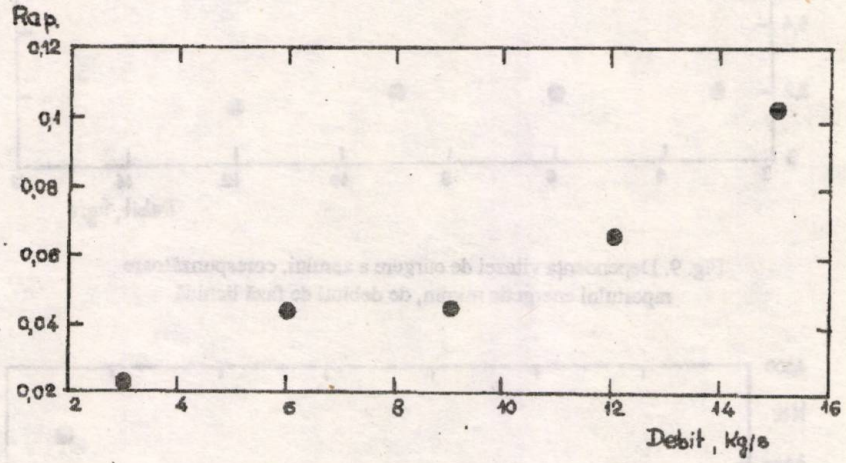


Fig. 7. Dependența raportului energetic de debitul de fluid tehnologic

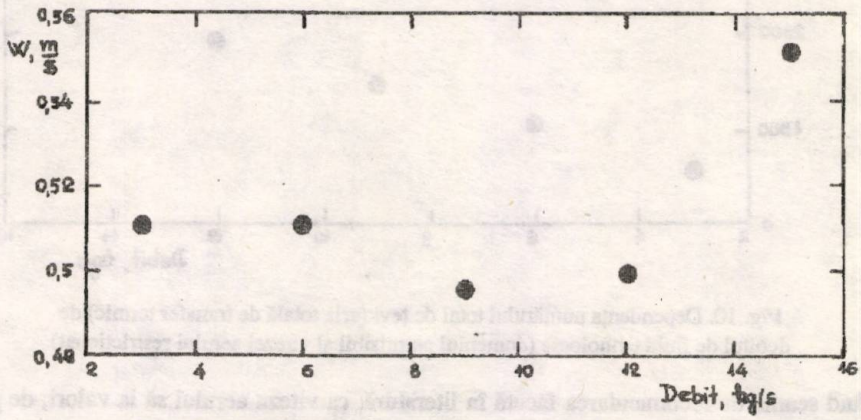


Fig. 8. Dependența vitezei de curgere a fluidului tehnologic, corespunzătoare raportului energetic minim, de debitul de fază lichidă

Reprezentând numărul total de ţevi în funcţie de debitul de fluid tehnologic, se observă dependenţa lineară, în cazul debitelor mici. La debite mari, se manifestă o tendinţă de aplatizare (fig. 6). Aceasta poate fi explicată prin faptul că, pe măsură ce aria de transfer necesară creşte, posibilitatea găsirii unei geometrii cu un coeficient de supradimensionare apropiat de zero este mai mare.

Analizând figura 7, se observă tendinţa de creştere a raportului energetic cu debitul de fluid tehnologic; această comportare poate fi explicată prin puterile diferite cu care intră viteza fluidului tehnologic în calculul puterii de pompare, respectiv al debitului caloric transferat, pe de o parte, iar pe de altă parte, prin ponderea puterii consumate de ventilatoare în economia puterii totale.

În figura 8, este prezentată dependenţa vitezei de curgere a fluidului tehnologic, corespunzătoare raportului energetic minim, de debitul de lichid. Se poate observa plaja îngustă de variaţie, în jurul unei medii de 0,52 m/s, precum şi valoarea crescută a acesteia în cazul debitului maxim considerat.

Viteza de curgere a aerului, corespunzătoare raportului energetic minim, se păstrează către limita inferioară a domeniului permis (fig. 9). Este aleasă această variantă de operare, deoarece astfel se minimizează ponderea energiei de pompare. şi viteza aerului este relativ constantă, pentru cazurile studiate; valoarea medie este 3,2 m/s, excepţie făcând viteza corespunzătoare debitului maxim de fluid tehnologic.

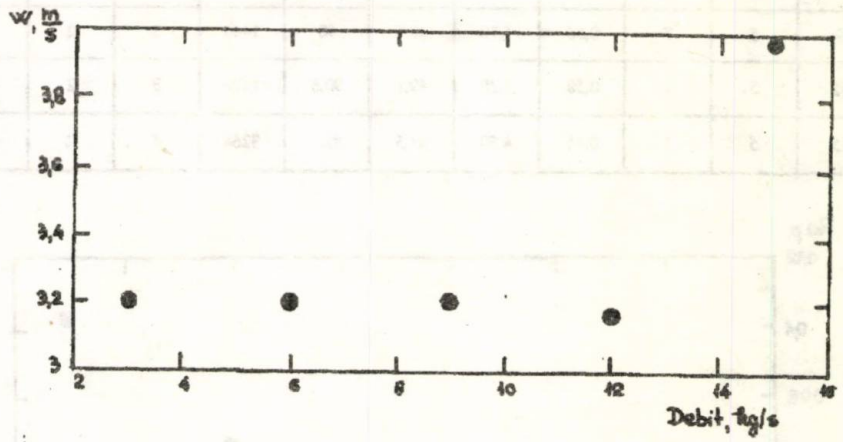


Fig. 9. Dependenţa vitezei de curgere a aerului, corespunzătoare raportului energetic minim, de debitul de fază lichidă

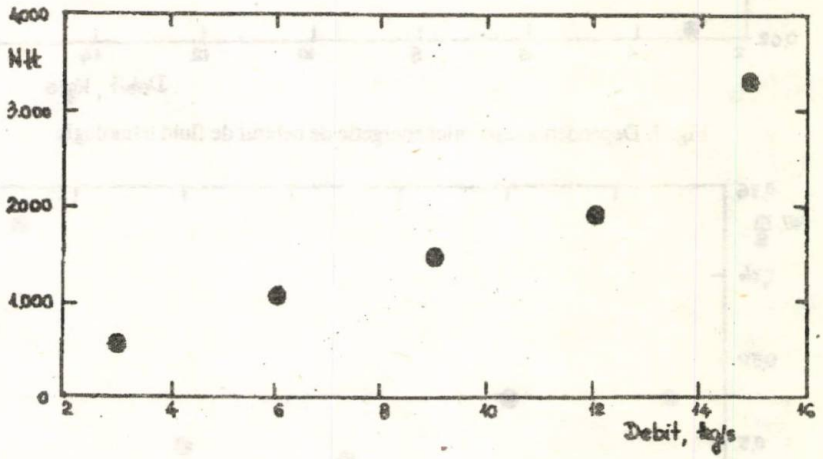


Fig. 10. Dependenţa numărului total de ţevi (aria totală de transfer termic) de debitul de fluid tehnologic (domeniul permisibil al vitezei aerului restricţionat)

Ţinând seama de recomandarea făcută în literatură, ca viteza aerului să ia valori, de preferinţă, în domeniul 5÷7 m/s, programul de dimensionare autoadaptivă a fost rulat pentru acelaşi set de date de proiectare, utilizând noile restricţii pentru viteza aerului. Rezultatele sunt consemnate în figurile 10-13.

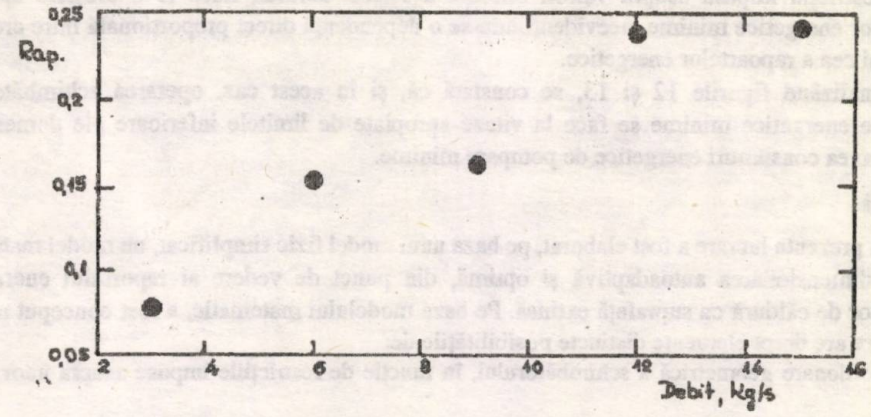


Fig. 11. Dependența raportului energetic de debitul de fluid tehnologic (domeniul permisibil al vitezei aerului restricționat)

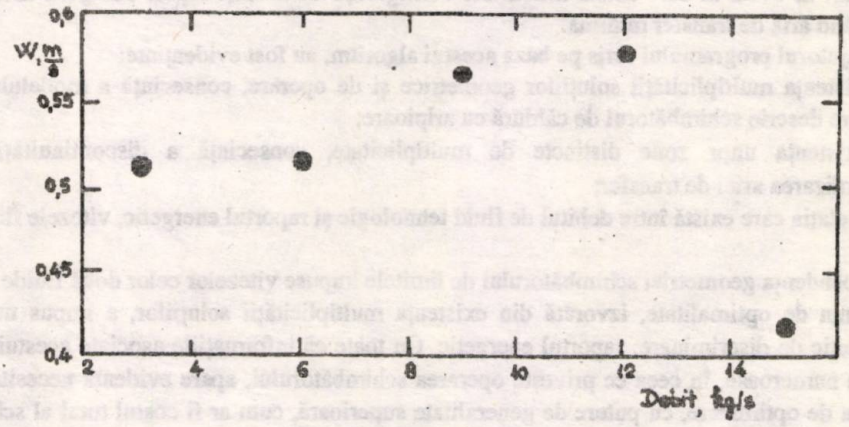


Fig. 12. Dependența vitezei de curgere a fluidului tehnologic, corespunzătoare raportului energetic minim, de debitul de fază lichidă (domeniul permisibil al vitezei aerului restricționat)

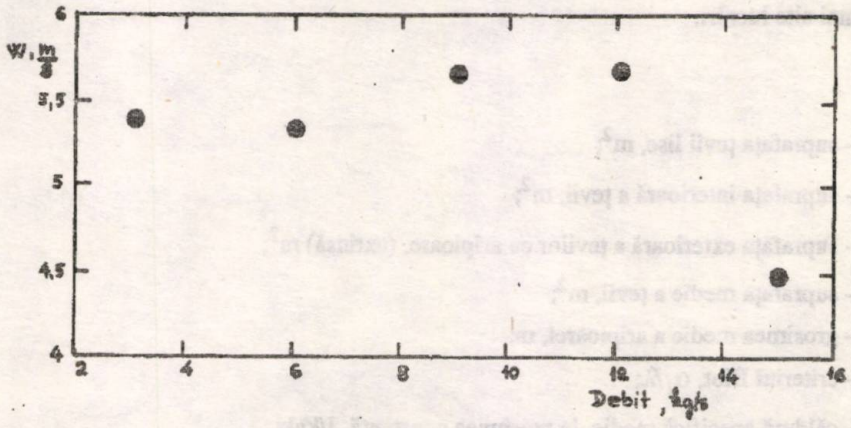


Fig. 13. Dependența vitezei de curgere a aerului, corespunzătoare raportului energetic minim, de debitul de fază lichidă (domeniul permisibil al vitezei aerului restricționat)

Analizând aceste grafice, se constată că variantele alese, pentru debitele de lucru și care satisfac cerința raportului energetic minim, sunt un subset al mulțimii soluțiilor identificate în situația utilizării unui domeniu mai larg de variație pentru viteza aerului. Rapoartele minime, în acest caz, au valori mai mari, deoarece limita inferioară, pentru viteza aerului, este cu 2 m/s mai mare decât în cazul anterior.

Se constată, (fig. 10), absența tendinței de plafonare a dependenței dintre numărul total de țevi de debitul fluidului tehnologic, evidențiindu-se, chiar, o creștere mai accentuată a ariei de transfer, în cazul debitului maxim utilizat, față de restul debitelor.

Restricţia impusă asupra valorii minime a vitezei aerului, duce la o creştere spectaculoasă a rapoartelor energetice minime, neevidenţiindu-se o dependenţă direct proporţională între creşterea vitezei minime şi cea a rapoartelor energetice.

Analizând figurile 12 şi 13, se constată că, şi în acest caz, operarea schimbătoarelor având rapoartele energetice minime se face la viteze apropiate de limitele inferioare ale domeniului permis, pentru a avea consumuri energetice de pompare minime.

Concluzii

În prezenta lucrare a fost elaborat, pe baza unui model fizic simplificat, un model matematic care să permită dimensionarea autoadaptivă şi optimă, din punct de vedere al raportului energetic, al unui schimbător de căldură cu suprafaţă extinsă. Pe baza modelului matematic, a fost conceput un algoritm de calcul care are drept elemente distincte posibilităţile de:

- ordonare geometrică a schimbătorului, în funcţie de restricţiile impuse asupra unor parametrii de operare;
- identificarea tuturor soluţiilor corespunzătoare domeniilor de operare impuse;
- alegerea, dintre toate soluţiile posibile, a aceleia care corespunde valorii minime a raportului energetic, iar, în cazul în care există mai multe configuraţii cu acelaşi raport energetic minim, se alege varianta având aria de transfer minimă.

Cu ajutorul programului scris pe baza acestui algoritm, au fost evidenţiate:

- existenţa multiplicităţii soluţiilor geometrice şi de operare, consecinţă a modelului matematic nelinear, care descrie schimbătorul de căldură cu aripioare;
- existenţa unor zone distincte de multiplicitate, consecinţă a discontinuităţilor date de semistandardizarea ariei de transfer;
- corelaţia care există între debitul de fluid tehnologic şi raportul energetic, vitezele fluidelor şi arta de transfer;
- dependenţa geometriei schimbătorului de limitele impuse vitezelor celor două fluide.

Cerinţa de optimalitate, izvorâtă din existenţa multiplicităţii soluţiilor, a impus utilizarea unui criteriu sintetic de discriminare: raportul energetic. Cu toate că informaţiile asociate acestui criteriu sunt suficient de numeroase, în ceea ce priveşte operarea schimbătorului, apare evidentă necesitatea utilizării unui criteriu de optimizare, cu putere de generalitate superioară, cum ar fi costul total al schimbătorului, care include costul investiţiei şi al operării.

Modul în care poate fi construită funcţia obiectiv, care trebuie optimizată, precum şi informaţiile legate de utilizarea sa în proiectarea optimală a unui schimbător de căldură cu aripioare, constituie subiectul unei alte lucrări.

Notaţii

A - suprafaţa ţevii lise, m^2;

A_1 - suprafaţa interioară a ţevii, m^2;

A_e - suprafaţa exterioară a ţevilor cu aripioare, (extinsă) m^2;

A_m - suprafaţa medie a ţevii, m^2;

b - grosimea medie a aripioarei, m;

Bi - criteriul Biot, α_1/λ;

c_1 - căldură specifică medie, la presiunea constantă, J/kgk;

D - diametrul la vârful aripioarelor, m;

d - diametrul ţevii suport, m;

d_1 - diametrul interior al ţevilor, m;

F - factor de corecţie pentru diferenţa de temperatură;

f - factorul de frecare la trecerea aerului prin fasciculul de ţevi;

Fr - criteriul Froude, $Fr=gl_c/w^2$;

G_1 - debit masic, kg/s;

g - accelerația gravitației, m/s^2;

h - înălțimea aripioarei, m;

k - coeficientul total de transfer termic raportat la suprafața lisă a țevii, w/m^2k;

k_e - coeficientul total de transfer termic, raportat la suprafața exterioară de transfer, w/m^2k;

k_1 - coeficientul total de transfer termic, raportat la suprafața interioară a țevii, w/m^2k;

L_a - lungimea activă a țevii, m;

N - număr de treceri;

n - număr de aripioare pe metru linear;

n_s - număr de secții legate în serie;

n_{tt} - număr total de țevi;

N_B - număr de țevi pe orizontală într-o secție;

N_H - număr de țevi pe verticală într-o secție;

N_p - număr de secții legate în paralel;

Nu - criteriul Nusselt, $Nu = \alpha_{1c} / \lambda$;

p - pasul de dispunere a aripioarelor, m;

- presiune, N/m^2;

p_b - pasul de aranjare a țevilor într-un strat, m;

p_h - pasul de aranjare a straturilor, m;

p - putere, W;

- factor;

p_x - factor;

Pr - criteriul Prandtl, $Pr = \eta\, c / \lambda$;

Q - debitul de căldură transmis în schimbător, W;

r_a - rezistența termică a aripioarelor raportată la aria suprafeței exterioare de transfer termic, m^2k/W;

r_c - rezistența termică de contact raportată la aria suprafeței exterioare de transfer termic, m^2k/W;

r_1 - rezistența depunerilor de pe partea fluidului tehnologic, raportată la aria suprafeței interioare de transfer termic, m^2k/W;

r_2 - rezistența depunerilor de pe partea aerului, raportată la aria suprafeței exterioare de transfer termic, m^2k/W;

Re - criteriul Reynolds, $Re = wl_c\, \lambda / \eta$;

t - temperatură, °C;

w - viteză, m/s;

W - echivalentul termic, (=Gc), W/K;

Caractere grecești

α - coeficient parțial de transfer termic, W/m^2k;

β - coeficient de dilatare, k^{-1};

λ - conductivitate termică, W/mk;

δ - grosime, m;

Δ - diferență;

θ - $t - t_2$;

Θ - $(t - t_2) / (t_a - t_2)$;

η - vâscozitate, Pas;

η_a - eficiența aripioarei;

η_p - randamentul pompei;

η_t - randamentul de transmisie ventilatorului;

η_v - randamentul volumic;

ρ - densitate.

Indici

1 - fluidul tehnologic;

2 - aer;

a - aripioară;

c - condens, contact, caracteristic;

e - exterior,

g - gaz;

m - mediu;

l - laminar;

p - perete;

t - turbulent;

v - ventilator.

Exponenți

' - intrare;

" - ieșire.

Bibliografie

1. LAVRIC, D., SOARE, Gh., LAVRIC, V., MUNTEAN, O. și DANCIU, E., Rev.Chim. (București), **46**, nr. 3, 1995, p. 285
2. POPA, B., THEIL, H. și MĂRĂȘAN, T., Schimbătoare de căldură industriale, Ed.Tehnică, București, 1977
3. KERN, D., Q., Process Heat Transfer, Mc Grow Hill, New York, 1950
4. PERRY, R., H., Chemical Engineering Handbook, Mc Grow Hill, New York, 1973
5. LONDON, A.L., KAYS, W.M. și JOHNSON, D.W., Transaction of the ASME, oct. 1952, p. 1167
6. ***, VDI, Wärmeatlas, 1974
7. CHISOLM, D., Int.J.Heat Mass Transfer, **10**, 1967, p. 1767
8. BANKOFF, S.G., Trans.Amer.Soc.Mech.Engrs.Ser. **C 82**, p. 113
9. LUUS, R., JAAKOLA, T.H.I., AICHE Journal, **19**, nr. 4, 1973, p. 760

Intrat în redacție : 22. III. 1993

SIMION GOCAN
LIVIU MUREŞAN
GABRIELA CÎMPAN

Studiul optimizării separării unor compuşi din clasa alcaloizilor şi glicozidelor prin utilizarea developării automate multiple

C.Z.: 544.844:547.94/.458.2

This work presents a comparison between the classical development in thin layer chromatography and the multiple development, the programmed multiple development and the automated multiple development. The last technique was used for the separation of some alcaloids and glicosides. Finally, the performance index, Ip introduced by Gocan and Liteanu, was applied for the optimization of the obtained separation.

Una dintre problemele frecvent întâlnite în cromatografia pe strat subţire este cea a probelor complexe cu număr foarte mare de componente necunoscute. Adesea polaritatea componentelor din amestec variază foarte mult. Pentru rezolvarea unor astfel de situaţii se pot folosi diferite variante ale căror principale avantaje şi dezavantaje vor fi enumerate în această lucrare.

În cazul cromatografiei pe strat subţire în varianta sa clasică placa cromatografică se eluează într-o singură direcţie, o singură dată, cu unul şi acelaşi eluent.

Cromatografia pe strat subţire cu developări multiple foloseşte tot o singură placă, aceeaşi direcţie de developare şi unul şi acelaşi eluent. De asemenea, developarea multiplă poate fi practicată şi cu poziţie variabilă de intrare a solventului, cu creştere simultană a poziţiei frontului solventului, în aşa fel încât distanţa de developare să fie aceeaşi pentru fiecare developare.

Termenul de cromatografie în strat subţire cu developare programată multiplă (programmed multiple development; incremental multiple development) a fost introdus în literatura de specialitate de către Perry şi colaboratorii [1,2]. Acesta se referă la o tehnică de developare în care placa este developată în mod repetat în aceeaşi direcţie cu acelaşi eluent. Placa este developată într-un aparat special destinat acestui scop şi nu este scoasă în afara sa între etape. Fiecare developare este mai lungă decât precedenta, iar stratul este uscat între developări prin încălzire asistată opţional de o curgere de gaz. Marginea inferioară a plăcii rămâne în permanenţă în contact cu eluentul din rezervor. Acesta este însă ecranat faţă de sursa de încălzire. Prima distanţă de developare este cea mai scurtă şi fiecare developare ulterioară este crescută de obicei cu una şi aceeaşi distanţă (acelaşi increment). Ultima distanţă este cea mai lungă şi în majoritatea cazurilor corespunde lungimii utile maxime a stratului.

Timpul total de analiză este mai scurt decât în cazul cromatografiei pe strat subţire cu developări multiple, ca de altfel şi cantitatea de eluent folosită. În schimb, din cauza încălzirii pentru uscarea plăcii pot apare artefacte.

O trăsătură caracteristică a cromatografiei pe strat subţire cu developări multiple o constituie mecanismul de concentrare a zonei [3,4].

Cromatografia pe strat subţire, varianta developării automate multiple (automated multiple development, AMD) a fost prezentată de Burger [5] şi Janchen [6]. Şi în acest caz se foloseşte o singură placă şi o singură direcţie de developare cu o creştere succesivă a distanţei de migrare pentru fiecare etapă. Diferenţa cea mai importantă faţă de tehnicile precedente este aceea că nu se foloseşte unul şi acelaşi eluent ci un eluent cu compoziţie variabilă. Schimbarea compoziţiei se face după necesităţile fiecărui caz

Prof. dr. SIMION GOCAN, ing. GABRIELA CÎMPAN, Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de Chimie şi Chimie Industrială, Cluj-Napoca; chim. LIVIU MUREŞAN, Spitalul Clinic Judeţean, Laboratorul de Medicină Nucleară, Cluj-Napoca

particular. O altă diferență constă în faptul că eluentul este îndepărtat din instalația de developare după fiecare etapă, astfel încât compoziția acestuia, după fiecare etapă, este reproductibilă și nu este alterată de resturi de eluent din etapa precedentă. Ultima diferență se referă la metoda de îndepărtare a eluentului din strat între etape. În acest din urmă caz, eluentul este îndepărtat prin vid și nu prin încălzire.

Din cele expuse până acum rezultă că pentru ultimele două variante și anume pentru cea a developării programate multiple și pentru cea a developării automate multiple este nevoie de câte un aparat complex dotat cu un microprocesor care să poată dirija întregul proces de separare. Un astfel de aparat este produs de firma Camag (Muttenz, Elveția).

Ultimele trei tehnici de developare sunt metode de developare multiplă și au câteva trăsături comune [7]. Astfel, folosirea unei distanțe de migrare fixe duce arareori la "împrăștierea" (distribuirea) zonelor de-a lungul întregii cromatograme. De aceea, de obicei se crește distanța de developare sau timpul pentru ultima treaptă pentru a preveni ca unii componenți mai puțin reținuți să fie duși în frontul solventului.

Pe silicagel, zonele de polaritate similară tind să migreze împreună de la start și să se separe în partea superioară a plăcii. Pentru astfel de separări sunt necesare plăci destul de lungi și pentru fiecare pas următor de developare se pierde mult timp până când frontul solventului atinge nivelul spotului inferior. Pe lângă pierderea de timp pentru a obține o separare dată, separările dificile pot fi împinse în acele regiuni ale stratului unde viteza fazei mobile este neadecvată pentru a menține performanțe optime [8]. Această ultimă problemă poate fi depășită prin creșterea poziției de intrare a solventului, astfel încât să se mențină o distanță fixă față de zona cea mai lentă din cromatogramă pentru fiecare pas de developare.

Pentru cazul amestecurilor de polaritate foarte variată nu se poate evita folosirea developării multiple cu gradient. Gradienții folosiți în practică pentru cromatografia pe strat subțire sunt cei în trepte. Aceștia pot fi de două feluri: de tărie crescătoare și de tărie descrescătoare.

Aceste două tehnici cu gradient de tărie crescătoare și cu tărie descrescătoare a eluentului sunt de fapt complementare, iar alegerea uneia sau alteia depinde de proprietățile probei. Gradienții de tărie crescătoare sunt preferați pentru probele complexe care se întind pe un domeniu foarte mare de polaritate. Gradienții de tărie descrescătoare se folosesc pentru cazul probelor ceva mai simple unde capacitatea de pic mai redusă este suficientă pentru separare.

Pe lângă gradienții de tărie (de concentrație) se folosesc și gradienți de *p*H. Aceștia se suprapun de obicei peste primii pentru a mări puterea de separare (capacitatea de pic) a metodei folosite. Proporția în care se adaugă acizii sau bazele față de eluent se află de regulă în domeniul 0,1-1%.

Gradienții de tărie a eluentului se mai pot clasifica și după modul în care aceștia își schimbă tăria. Astfel ei pot fi cu pantă abruptă și cu pantă lină. Practica a demonstrat că gradienții cu pantă lină separă mai bine decât cei cu pantă abruptă [9].

Separările în cazul cromatografiei cu developări automate multiple se fac cu așa-numiții gradienți universali. Prin gradient universal se înțelege un gradient care se întinde pe un domeniu mare de polaritate. De obicei, este alcătuit din trei componente: un component de tărie medie, care dă și numele gradientului, un component foarte polar desemnat ca întăritor și unul nepolar desemnat ca diluant. Componentul de bază este cel care determină selectivitatea gradientului universal.

Se cunosc două tipuri de gradienți universali. Primul este cel al diclormetanului, iar cel de-al doilea al dietileterului. Pentru ambele cazuri întăritorul este metanolul, iar diluantul *n*-hexanol. Gradientul universal pe bază de diclormetan separă componentele unui amestec după grupele funcționale, deci pe familii de substanțe; cel pe bază de dietileter separă componentele unei serii omoloage.

Partea experimentală

S-au folosit plăci gata preparate cu strat de silicagel cu grosimea 0,25 mm, cu dimensiunile 10 x 20 cm, de proveniență Macherey-Nagel, fără condiționare prealabilă.

Au fost aplicate pe placă următoarele probe: sulfat de sparteină (1), sulfat de atropină (2), esculină (3), sulfat de hordenină (4), clorură de pilocarpină (5), bromură de scopolamină (6), clorură de papaverină (7) și clorură de noscapină (8). Substanțele etalon pentru cromatografie sunt produse de firma Merck (Darmstadt, Germania), din care au fost preparate soluții în metanol de concentrație aproximativă 1 mg/mL. Amestecul de separat a fost preparat din toate etaloanele menționate, astfel încât fiecare să se găsească în concentrație de 1 mg/mL. Pe placă au fost aplicați câte 10 µL din soluțiile etalon și din amestec folosind micropipete calibrate.

Developarea s-a făcut în două moduri, izocratic folosind un eluent având compoziția metanol/acetat de etil (40:60, v/v) într-o cameră normală și într-o instalație pentru developare automată multiplă produsă de firma Camag (Elveția) dotată cu toate accesoriile necesare. Schema simplificată a acesteia este dată în figura 1.

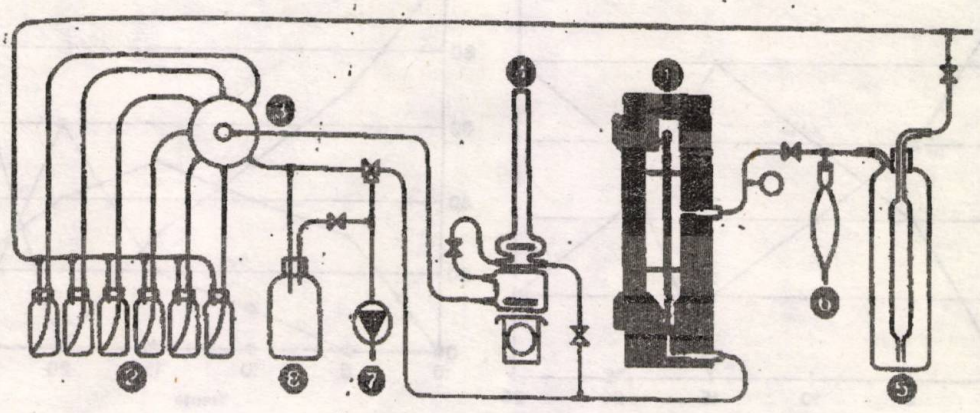


Fig. 1. Sistem de developare automată multiplă

Piesa centrală a instalației o constituie camera cromatografică de developare (*1*) împreună cu conductele de alimentare cu eluent și fază gazoasă, precum și conductele pentru evacuarea lor (9). Eluentul cu gradienți este produs într-o cameră de amestecare de solvenți puri sau amestecuri de solvenți stocate în vasele (*2*). Camera de amestecare este legată de aceste vase prin intermediul unui ventil cu căi multiple acționat de un motor (*3*). Faza gazoasă pentru condiționarea plăcii se prepară trecând azot prin vasul de spălare și colectare (*5*) în camera pentru condiționare (*6*). De aici faza gazoasă este trecută când este necesar spre camera de developare în care se află placa cromatografică. Întreg sistemul este controlat de către un microprocesor care poate fi programat liber în funcție de cerințe. Eluentul conținut în camera de amestecare (8 ml) este trecut în camera de developare. Geometria de intrare permite umezirea uniformă și instantanee a probei. Probele se aplică la 8 mm de marginea inferioară a plăcii și de aici începe prima treaptă de eluție. După expirarea timpului de developare programat, eluentul este aspirat din cameră și colectat în vasul pentru reziduuri (*8*). Apoi placa este uscată prin vidarea camerei cromatografice cu o pompă de vid cu ulei (*7*). Durata fazei de uscare este programată. Înainte de următoarea treaptă de developare placa este precondiționată un anumit timp cu faza gazoasă din vasul de condiționare (*6*). Eluentul pentru treapta următoare de developare este produs în camera de amestecare (*4*), în timpul fazei de uscare.

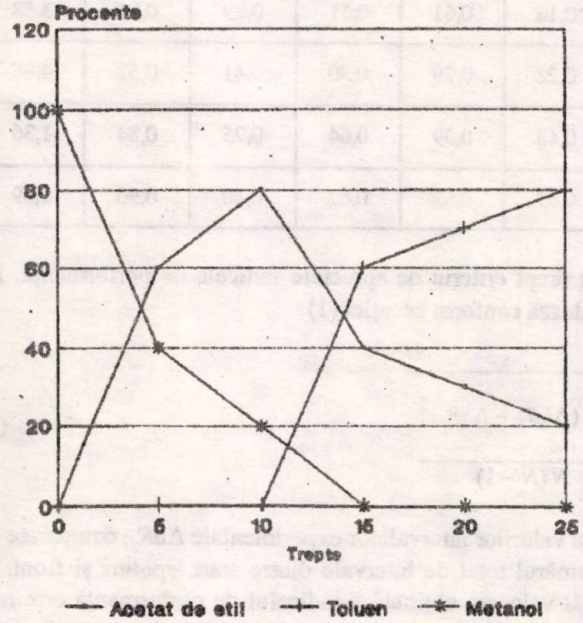


Fig. 2. Developare automată multiplă AMD 1
Toate combinațiile conțin 1% hidroxid de amoniu 25%

În vederea optimizării separării unor alcaloizi și glicozide s-au imaginat și testat trei sisteme de gradienți care sunt prezentate în figurile 2, 3 și 4. Incrementul fiecărui pas a fost de 3 mm. *p*H-ul eluentului a fost modificat prin adăugarea a câte 1 mL de soluție apoasă de amoniac 25% în fiecare din cele 6 vase de stocare (2). Pentru a putea face o comparație între developarea izocratică și developarea automată multiplă s-a efectuat o developare cu metanol/acetat de etil (40:60, v/v). Această compoziție corespunde cu treapta a cincea a celor trei sisteme de gradienți.

Vizualizarea s-a făcut în mod diferit. Clorura de papaverină stinge fluorescența plăcii la 254 nm. Toate celelalte probe au fost stropite în prima fază cu o soluție apoasă de acid hexafluoroplatinic (0,3 g/ 100 mL apă), urmată de o stropire cu o soluție de 6 g KI în 100 mL apă.

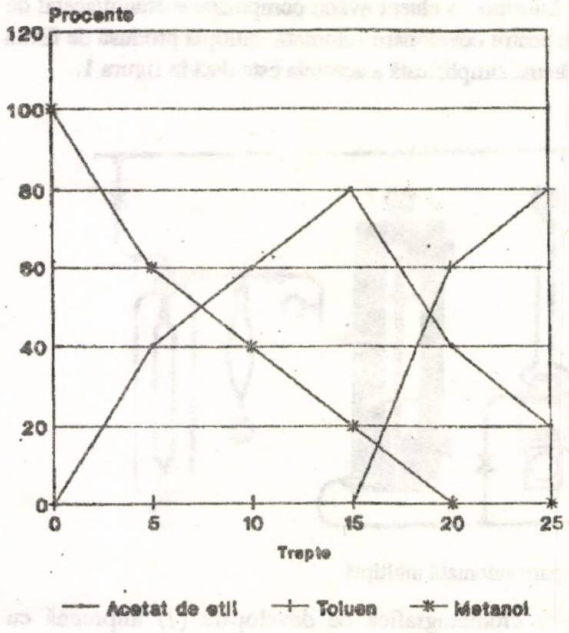


Fig. 3. Developare automată multiplă AMD 2

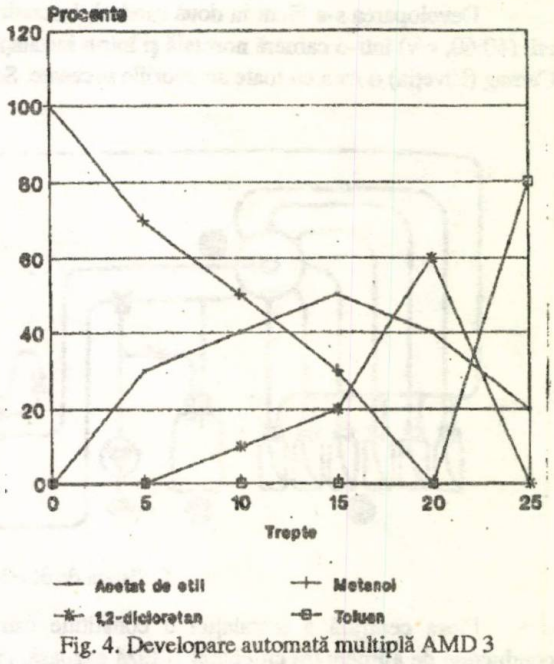


Fig. 4. Developare automată multiplă AMD 3

Toate combinațiile conțin 1% hidroxid de amoniu 25%

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute la developarea izocratică și pentru cei trei gradienți universali sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE R_f ALE UNOR ALCALOIZI ȘI GLICOZIDE. INDICELE DE PERFORMANȚĂ I_p ÎN FUNCȚIE DE GRADIENTUL UTILIZAT

Sistem de developare	1	2	3	4	5	6	7	8	I_p
Izocratic	0,04	0,04	0,81	0,16	0,61	0,51	0,89	0,91	3,58
AMD1	0,04	0,10	0,18	0,22	0,29	0,30	0,41	0,52	4,85
AMD2	0,08	0,24	0,40	0,48	0,59	0,64	0,75	0,84	1,36
AMD3	0,11	0,36	0,51	0,57	0,63	0,62	0,80	0,90	2,39

Pentru optimizarea separărilor s-a folosit drept criteriu de apreciere indicele de performanță, *Ip*, propus de Gocan și Liteanu [11]. Acesta se calculează conform ecuației (1).

$$I_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\Delta hR_{fi} - \Delta hR_f)^2}{N(N-1)}} \qquad (1)$$

în care I_p nu este altceva decât deviația standard a valorilor intervalelor experimentale ΔhR_{fi} comparate cu valoarea teoretică $\Delta hR_f = 100/N$, iar N este numărul total de intervale dintre start, spoturi și front. O separare este considerată cu atât mai bună cu cât valoarea obținută a indicelui de performanță este mai mică. Gradientul AMD1 arată o selectivitate mai bună decât developarea izocratică, dar spoturile sunt repartizate numai pe prima jumătate a plăcii cromatografice. Aceasta s-a produs din cauză că gradientul de

polaritate a trecut de la o polaritate ridicată la una mai joasă prea rapid. Apoi s-a trecut la alegerea și testarea gradienților AMD2 și AMD3. Valoarea minimă a indicelui de performanță se obține pentru gradientul universal notat cu AMD2. Rezultă că acesta este cel care realizează cea mai bună separare.

Concluzii

În concluzie, cromatografia cu developare multiplă automată prezintă avantajul unei selectivități sporite față de celelalte metode datorită utilizării gradienților. Concomitent, scăderea înălțimii talerelor teoretice are drept urmare creșterea numărului acestora pe lungimea de placă dată.

Bibliografie

1. PERRY, J.A., HAAG, K.W. și GLUNS, L.J., J. Chromatogr. Sci., **11**, 1973, p. 447
2. PERRY, J.A., JUPILLE, T.H. și CURTICE, A., Separation Sci., **10**, 1975, p. 571
3. POOLE, C.F. și POOLE, S.K., Anal. Chem., **61**, 1989, p. 1257 A
4. POOLE, C.F. și BELAY, M.T., J. Planar Chromatogr., **4**, 1991, p. 345
5. BURGER, K. și FRESENIUS, Z., Anal. Chem., **318**, 1984, p. 228
6. JANCHEN, D.E., Proceedings of the Second International Simposium on Instrumental High Performance Thin-Layer Chromatography, editat de R.E. Kaiser, publicat de Institute of Chromatography, Bad Durkheim, Germany, 1985, p. 71
7. POOLE, C.F., POOLE, S.K. și BELAY, M.T., J. Planar Chromatogr., **6**, 1993, p. 438
8. POOLE, C.F. și FERNANDO, W.P.N., J. Planar Chromatogr., **5**, 1992, p. 323
9. ***, Cartea tehnică a aparatului cu developare automată multiplă (firma Camag), Elveția
10. DE LA VIGNE, U. și JANCHEN, D.E., Int. Lab., Nov-Dec, 1991, p. 22
11. GOCAN, S. și LITEANU, V., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, **33**, 1988, p. 82

Intrat în redacție: 6.III.1995

Recenzie

NICOLAE BONCIOCAT: **Electrochimie și aplicații**, Editura Academiei Tehnice Militare, 1996, București, p. 370

Așteptată de mult timp să apară și să se implementeze în rândul cărților deosebite, care apar din ce în ce mai rar, cartea sau manualul de electrochimie și aplicații a profesorului N.Bonciocat este la prima sa ediție și poate fi consultată de cei interesați. Spre deosebire de clasicele cărți de electrochimie scrise pentru cei ce doresc să urmeze studiile sau cursurile universitare, cartea de față se constituie ca un curs de perfecționare pentru al doilea ciclu universitar și pentru ciclul de studii aprofundate. Principala dificultate în elaborarea acestei cărți a constat în stabilirea cuprinsului ei, mai ales că o astfel de stabilire trebuia să reprezinte o opțiune justificată a autorului. Selectarea materialului a fost făcută de o asemenea manieră, încât să răspundă în mod util atât studenților facultăților cu profil chimic, cât și celor cu profil fizic sau biologic. Cartea este concepută în așa fel încât să permită cititorului deprinderea de a gândi în modul specific științei electrochimiei. Deosebit de bun teoretician în domeniu, un bun pedagog cu însușiri remarcabile, și un cercetător cu realizări experimentale îndelung gândite și performante, autorul s-a referit în carte la supratensiunea de transfer de sarcină, iar toate celelalte tipuri de supratensiuni sunt componente ale unei supratensiuni totale de generare interfacială (pozitivă sau negativă) a speciilor electrochimice active. În carte este prezentată ecuația generală a cineticii proceselor staționare de electrod, care decurg cu supratensiune combinată de transfer de sarcină și generare interfacială a speciilor electrochimic active. Ecuația, în afară de faptul că reprezintă o contribuție românească originală, poate servi ca punct de plecare pentru deducerea ecuațiilor care țin seamă de limitările de reacție chimică sau de cristalizare. Structurată pe șapte capitole, cartea conține noțiunile fundamentale ce trebuie însușite pentru a înțelege celelalte capitole cum ar fi : unielectrodul la echilibru, celulele electrochimice la echilibru și în circuit deschis, stratul dublu electrochimic și ionica. Ca o parte specială a cărții se constituie capitolele 5 și 6, denumite electrodica, cu diviziunile: cinetica proceselor staționare de electrod și cinetica proceselor redox nestaționare de electrod. Cartea se încheie cu capitolul 7, privind aplicații ale electrochimiei și anume fenomenele electrocinetice (inclusiv coroziunea electrochimică). Realizată de o manieră deosebită, departe de linia clasică a cărților de electrochimie, prezenta carte reprezintă concepția proprie a autorului asupra domeniului teoretic și experimental al electrochimiei. Ca o dovadă a modului său original de a aborda electrochimia, o constituie și cartea publicată la Londra în 1974 în colaborare cu J.O'M.Bockris și F.Gutmann, *An Introduction to Electrochemical Science*. La vremea respectivă, cartea nu a fost tradusă în românește. Ea ar fi putut constitui un început pentru electrochimiștii români de a privi altfel acest domeniu al chimiei fizice. Dr.Bonciocat și-a susținut în 1971 doctoratul cu teza privind *Potențialele de difuzie în soluții apoase*, având conducător științific pe prof.dr.Gheorghe Facsko, om cu o deosebită cultură informațională în domeniul electrochimiei și chimiei fizice în general. În acest sens este de remarcat realizarea deosebit de importantă în literatura de specialitate electrochimică a electrodului-sumă. Acest electrod a constituit realizarea plenară și definitorie a concepțiilor autorului privind intimitatea proceselor electrochimice de orice natură ar fi ele. Consider cartea prezentată ca o etapă nouă în domeniul abordării unei vechi științe, electrochimia, de pe noi poziții de reconsiderare a fenomenelor fizico-chimice întâlnite.

D.I.Marchidan

SULTANA CIOLAC
EUGEN ROMAN
MARIANA CĂLIN
ADRIAN JIANU

Comportarea la coroziune a unor aliaje amorfe din sistemul Al-Mm-MT în mediu de acid azotic

C.Z.: 620.193

The alloying effects on the corrosion behaviour of Al-Mm-(Fe and/or Ni) amorphous alloys in deaerated 1N HNO_3, at 25°C, are examined. On the basis of electrochemical polarization data it is appreciated that: substitution of nickel by iron improves the corrosion resistance if the mischmetal content in the alloy composition exceeds 8.2 at. %; the oxido-reduction processes at alloy/HNO_3 1N interface are analogous with those already known for iron.

În acest studiu se propune completarea cunoştinţelor asupra comportării la coroziune în mediu acid a aliajelor amorfe din sistemul Al-*Mm*-*MT* (unde *Mm*-Ce_{51}, La_{22}, Nd_{19}, Pr_6 şi Sm_2, *MT* - metal tranziţional) prin extinderea observaţiilor la mediul oxidant de acid azotic.

Materialele metalice investigate au inclus patru compoziţii de aliaje amorfe în starea direct călită şi unele dintre componentele de aliere cristaline (Al 99,5%, Ni de puritate electronică şi Fe Armco).

Aliajele amorfe elaborate sub formă de benzi şi filamente prin călire ultrarapidă din topitură [1] au compoziţiile corespunzând formulelor (% at.): $AlMm_{4,4}Fe_{8,2}$ (nr. 1), $AlMm_{8,6}Fe_{6,3}Ni_{1,9}$ (nr. 2), $AlMm_{9,3}Fe_{1,8}Ni_{6,5}$ (nr. 3) şi $AlMm_{9,2}Ni_{7,8}$ (nr. 4).

Selectarea acidului azotic ca mediu de testare a fost sugerată de răspunsurile diferite la coroziune ale unora dintre componentele de aliare (Al, Fe, Ni) menţionate de literatură [2].

S-a pornit de la premisa că sistemele aliate, chiar şi în starea amorfă, moştenesc unele dintre caracteristicile componentelor cristaline, astfel încât studiul comparativ al acestora ar putea servi la interpretarea rezultatelor.

Partea experimentală

Examinarea comportării electrochimice a materialelor metalice menţionate, s-a făcut prin aplicarea tehnicii potenţiostatice de polarizare. Mediul coroziv a constat din HNO_3 1N, deaerat, la 25 + 1°C.

După investigaţii preliminare ale evoluţiei curbelor anodice şi catodice de polarizare, care au demonstrat că procesul global de coroziune în starea staţionară se află sub controlul mixt al unor procese parţiale cu transfer de sarcină, s-a procedat la evaluarea parametrilor electrochimici din simpla înscriere a curbelor catodice [3-5]. Acestea au fost înscrise pe un domeniu de 150 mV de la potenţialul staţionar, prin modificarea potenţialului în trepte 5 mV la interval de un minut.

Echipamentul folosit (celulă de polarizare, aparatură) şi condiţiile de lucru adoptate (pregătire suprafeţe, raport volum electrolit/unitate suprafaţă, mod şi durată deaerare) au fost identice cu cele utilizate anterior [6].

Dr. chim. SULTANA CIOLAC, dr. chim. EUGEN ROMAN, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică; dr. ing. MARIANA CĂLIN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Metalurgie; fiz. ADRIAN JIANU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor

Rezultate şi discuţii

Din dependenţele E-$i_{c,net}$ ($i_{c,net}$ - densitatea curentului catodic măsurat), prezentate în figura 1, s-au evaluat:

- panta catodică (β-) a zonei de linearitate (Tafel) specifică reacţiei de reducere catodică;
- panta (β+) a curbei anodice parţiale construite pe baza reacţiei $i_{a,p} = i_{c,net} - i_{c,p}$ (unde $i_{c,p}$ s-a stabilit prin extrapolarea zonei Tafel la E_{cor});
- densitatea curentului şi potenţialului de coroziune (i_{cor}, E_{cor}) rezultate din intersecţia curbelor parţiale anodice şi catodice.

Parametrii evaluaţi pentru aliajele amorfe sunt centralizaţi în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI AI COROZIUNII ALIAJELOR AMORFE Al *Mm* (Fe ŞI/SAU Ni) ÎN HNO_3 1N, DEAERAT, LA 25°C

Parametru	Tip aliaj			
	$AlMm_{4,4}Fe_{8,2}$	$AlMm_{8,6}Fe_{6,3}Ni_{1,9}$	$AlMm_{9,3}Fe_{1,8}Ni_{6,5}$	$AlMm_{9,2}Ni_{7,8}$
E_{cor} măsurat, V/e.s.c.	-0,541	-0,393	-0,298	-0,291
E_{cor} calculat	-0,540	-0,395	-0,300	-0,292
i_{cor}, A/cm^2	$4,75.10^{-5}$	$2,15.10^{-5}$	$2,05.10^{-5}$	$3,15.10^{-5}$
β–, V	0,128	0,120	0,118	0,118
β+, V	0,095	0,097	0,093	0,090

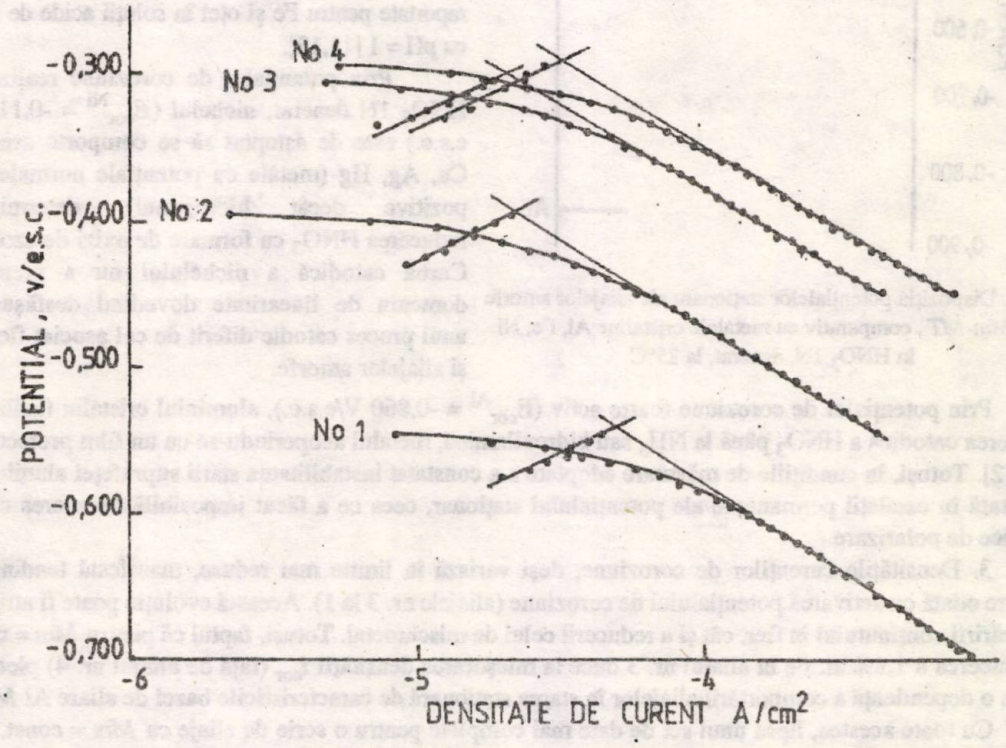


Fig. 1. Curbe de polarizare catodică (experimentale) şi anodice parţiale (calculate) pentru aliaje amorfe Al-*Mm*-*MT* în HNO_3 1N, deaerat, la 25°C

Din analiza datelor prezentate se observă că:

1. Pantele catodice şi anodice nu sunt afectate de compoziţia aliajelor având valori medii $\beta- = 120$ mV şi $\beta+ = 94$ mV.

2. Potenţialele de coroziune (măsurate şi estimate) depind de natura şi conţinutul adaosurilor de aliere. Se observă că, pentru un conţinut constant de mischmetal (aliajele nr. 3 şi 4), substituirea Ni cu Fe nu induce modificări în mărimea E_{cor}. Creşterea proporţiei de Fe de la 1,8 (aliaj nr. 3) la 6,3, la 8,2% at. concomitent cu scăderea conţinutului de mischmetal de la 9,3 la 8,6, la 4,4% at. determină activarea cu aproximativ 100, respectiv 250 mV a aliajelor nr. 2 şi 1 faţă de aliajul nr. 3.

În mediu de acid azotic valoarea potenţialului suprafeţei metalice este extrem de importantă având în vedere instabilitatea acidului şi dependenţa cineticii proceselor de oxido-reducere ale acestuia de potenţial şi *p*H [2, 7-10].

Comparând potenţialele de coroziune ale aliajelor amorfe ca cele ale componentelor cristaline (Al, Fe, Ni) în aceleaşi condiţii de testare, se observă, conform figurii 2, că acestea sunt situate pe o plajă de + 120 mV în jurul potenţialului staţionar al fierului.

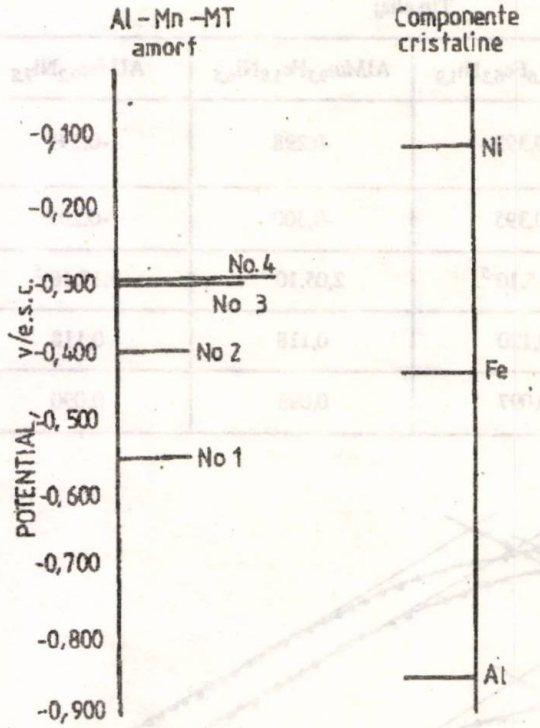


Fig. 2. Dispoziţia potenţialelor staţionare ale aliajelor amorfe Al-*Mm*-*MT*, comparativ cu metalele cristaline Al, Fe, Ni în HNO_3 1N, deaerat, la 25°C

Aceasta evocă posibilitatea desfăşurării pe suprafaţa aliajelor a unor procese de oxido-reducere de tipul celor consemnate în literatură pentru Fe, respectiv reducerea ionilor de hidrogen cu formarea hidrogenului atomic ($H^+ + e = H$) urmată de reducerea autocatalitică a HNO_3 la HNO_2, oxizi de azot (NO, NO_2), ioni NH_4^+, NH_3 [2, 11-13].

Domeniul de linearitate Tafel înregistrat la aliajele amorfe a fost prezent şi pe curba catodică a Fe (deplasată la valori ale densităţilor de curent de ordinul 10^{-2} A/cm^2), putând fi atribuite atât reacţiei de descărcare a ionilor de hidrogen, cât şi reacţiei de formare a ionilor azotoşi ($NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2^- + H_2O$). Pantele Tafel catodice pentru aliajele Al-*Mm*-*MT* au valori similare celor raportate pentru Fe şi oţel în soluţii acide de nitrat cu *p*H = 1 [11,12].

Prin potanţialul de coroziune realizat în HNO_3 1N deaerat, nichelul (E_{cor}^{Ni} = -0,115 V/e.s.c.) este de aşteptat să se comporte asemeni Cu, Ag, Hg (metale cu potenţiale normale mai pozitive decât hidrogenul), determinând reducerea HNO_3 cu formare de oxizi de azot [2]. Curba catodică a nichelului nu a prezentat domeniu de linearitate dovedind desfăşurarea unui proces catodic diferit de cel asociat fierului şi aliajelor amorfe.

Prin potenţialul de coroziune foarte activ (E_{cor}^{Al} = -0,860 V/e.s.c.), aluminiul cristalin facilitează reducerea catodică a HNO_3 până la NH_3 sau hidroxilamină, metalul acoperindu-se cu un film protector de oxid [2]. Totuşi, în condiţiile de măsurare adoptate s-a constatat instabilitatea stării suprafeţei aluminiului reflectată în oscilaţii permanente ale potenţialului staţionar, ceea ce a făcut imposibilă înscrierea curbei catodice de polarizare.

3. Densităţile curenţilor de coroziune, deşi variază în limite mai reduse, manifestă tendinţa de creştere odată cu activarea potenţialului de coroziune (aliajele nr. 3 la 1). Această evoluţie poate fi atribuită atât măririi conţinutului în fier, cât şi a reducerii celui de mischmetal. Totuşi, faptul că pentru *Mm* = const. introducerea a 1,8% at. Fe în aliajul nr. 3 duce la micşorarea densităţii i_{cor} (faţă de aliajul nr. 4) pledează pentru o dependenţă a comportării aliajelor în starea staţionară de caracteristicile bazei de aliare Al Mm_x.

Cu toate acestea, lipsa unui set de date mai complete pentru o serie de aliaje cu *Mm* = const., *MT* variabil, precum şi asupra comportării lantanidelor în mediu de HNO_3 fac dificilă exprimarea unui punct de vedere clar privind efectele compoziţionale.

Concluzii

Studiul electrochimic comparativ al aliajelor amorfe Al-*Mm*-*MT* şi a componentelor de aliare cristaline Ni, Fe, Al în soluţie deaerată de HNO_3 1N la 25°C sugerează că:

- substituirea nichelului cu fier este benefică în condiţiile în care conţinutul de *Mm* este mai mare decât 8,6% at.;

- vitezele de coroziune ale aliajelor se măresc prin creşterea conţinutului în Fe şi reducerea concomitentă a celui de *Mm*,

- în condiţii staţionare procesele de oxido-reducere de la suprafaţa benzilor amorfe sunt similare celor consemnate în literatură pentru Fe.

Bibliografie

1. CĂLIN, M., PETRESCU, M., CIOLAC, S. şi JIANU, A., Bul. Univ. Polit. Buc., **55**, 3/4, 1993, p.
2. EVANS, U.R., The Corrosion and Oxidation of Metals, Ed. by Buttler and Tanner LTD, 1960, p. 324
3. STERN, M. şi ROTH, R.M., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 90
4. STERN, M., J. Electrochem. Soc., **104**, 1957, p. 559
5. AMMAR, I.A. şi DARWISH, S., Corros. Sci., **7**, 1967, p. 579
6. CIOLAC, S., CĂLIN, M., ROMAN, E. şi JIANU, A., Rev. Chim., (Bucureşti), **47**, nr. 1, 1996, p. 59
7. POURBAIX, M., Atlas d'equilibres electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 493
8. SCHMID, G., Z. Elecktrochem., **63**, 1959, p. 1183
9. SCHMID, G., Z. Elecktrochem., **65**, 1961, p. 531
10. SCHMID, G. şi KRICHEL, G., Z. Elecktrochem., **68**, 1964, p. 677
11. MOSHTEV, R.V. şi HRISTOVA, N.I., Corros. Sci., **7**, 1967, p. 255
12. JAENICKE, W. şi LORENZ, B., Werkstoffe Korros., **12**, 1959, p. 681
13. MOSHTEV, R.V. şi HRISTOVA, N.I., Z. Physik.Chem., **226**, 1964, p. 118

Intrat în redacţie: 9.IX.1994

Recenzie

J.P.FOUASSIER: Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. Fundamentals and Applications (**Fotoiniţierea, fotopolimerizarea şi fotoîntărirea. Baze şi aplicaţii**), Ed. Hanser, Muenchen, Viena, New York, Cincinnati, 1995, p. 375

După cum se arată în prefaţă, dezvoltarea rapidă a performanţelor înalte atinse de sistemele de tratare cu radiaţii ultraviolete a dat naştere la un mare număr de aplicaţii în diferite ramuri industriale. După o estimare, consumul de produse întărite cu radiaţii UV era în SUA, în 1995, de 100.000 t cu o piaţă de 2 mrd.$ şi cu o creştere de 15% în 1996. Proiectarea de noi monomeri şi oligomeri necesită operaţii de fotoiniţiere şi, totodată, fotosensitivizarea va presupune şi creşterea pieţei de astfel de produse. De asemenea, presiunea exercitată pentru elaborarea de "tehnologii verzi" şi protecţia la UV va impune noi eforturi pentru găsirea de noi aplicaţii. Aplicarea de "high-tech" care utilizează tehnica laserului va duce la o creştere importantă a noilor tehnologii. Intenţia autorului lucrării, de altfel o monografie condensată, este de a trece în revistă reacţiile de fotopolimerizare utilizând tratarea suprafeţelor cu raze UV. Lucrarea este structurată în şapte capitole. În primul capitol, introductiv, se arată că prin cuvântul "întărire" se înţelege, în acest caz, utilizarea luminii, a radiaţiei, ca sursă de energie, pentru a introduce rapid conversia formulărilor lichide în 100% solide, conform definiţiei lui Rad Tech North America. Tratarea se poate realiza cu raze de electroni, raze X, raze gama, plasme şi microunde. Cele mai multe exemple se referă la uscarea lacurilor, vopselelor şi materialelor de acoperire (pentru lemn, materiale plastice, pereţi, metale, fire metalice, adezivi, fibre optice etc.). Capitolul doi are ca temă descrierea principiilor de bază în fotoiniţierea proceselor de fotoin-ducere ca: reacţiile de polimerizare, fotoiniţiatori şi fotosensibilizatori şi proprietăţile fotoiniţiatorilor. Capitolul trei are ca subiect chimia, stările excitate şi reactivitatea radicalilor fotoiniţiatori. În acest capitol, după o introducere în procesele stării de excitare, se trece la subcapitole care se ocupă de fotoiniţiatori scindabili, fotoiniţiatori care implică extragerea hidrogenului sau a electronului, alte mecanisme de iniţierere, reacţii de scindare, transfer de electroni şi extincţia monomerilor, relaţiile dintre proprietăţi şi structură, calculul proprietăţilor specifice manifestate de fotoiniţiatori, descompunerea fotosintetizantă a radicalilor de fotoiniţiatori, lumina vizibilă a sistemelor fotosensitive şi sisteme multicomponente. Subiectul capitolului patru se referă la chimia, procesele stării de excitare şi reactivitatea fotoiniţiatorilor cationici, ca sărurile de diazoniu, de oniu şi derivaţii organometalici. Capitolul cinci cuprinde reacţiile de polimerizare fotoiniţiate, cu subcapitolele referitoare la: componentele de fotopolimerizare în film, monomeri şi oligomeri pentru reacţiile de polimerizare, monitorizarea reacţiilor de fotopolimerizare, caracterizarea particulară a reacţiilor de fotopolimerizare radicalică, tratarea sistemelor de pigmenţi, efecte sinergice, aspecte cinetice ale fotopolimerizării cationice a epoxizilor, caracteristicile reacţiei de polimerizare induse de laser, fotosensibilizarea acoperirilor tratate. Aspectele practice ale fotoîntăririi acoperirilor sunt discutate în capitolul şase. Se arată care sunt beneficiile pe care le aduce întărirea cu lumină, echipamentele utilizate în acest scop, chimia întăririi cu UV, aplicaţii şi piaţa de desfacere. Ultimul capitol, şapte, prezintă, în încheiere, ultimele dezvoltări şi tendinţe în acest domeniu. La sfârşitul fiecărui capitol este indicată bibliografia, care este conspectată până la jumătatea anului 1995. Un index de subiecte facilitează consultarea rapidă a lucrării. Lucrarea monografică, prima de acest gen, se adresează studenţilor de la facultăţile de profil, cât şi specialiştilor din învăţământ, cercetare, proiectare şi dezvoltare.

C.-A. Ciocaşu

RODICA MANDEAL

Managementul informației în industrie

C.Z.: 007:54:66

Business people all over the world are gradually waking up to the importance of information and its professional management. There is a general consensus about the part information plays in improving the business efficiency, opportunity and competitivity.

Every company manager must include an information strategy in their general business strategy, where the emphasis must be placed on the information contents and on effective information organization.

Oamenii de afaceri din întreaga lume încep să fie conștienți de importanța informației și a unui management profesionist al acesteia. Ei recunosc rolul pe care informația îl joacă în procesul dezvoltării afacerilor și cum poate contribui la îmbunătățirea eficienței, oportunității și competitivității acestora.

În ziua de azi, lumea afacerilor trebuie să facă față unor dificultăți care îi amenință chiar supraviețuirea:

- globalizarea industriilor, care are ca urmare apariția companiilor care operează în toată lumea sau a companiilor care sunt confruntate pe piața lor națională cu competitori internaționali;
- dispariția granițelor piețelor tradiționale;
- schimbări în interiorul piețelor;
- concurență mai agresivă;
- fuziuni între foști competitori.

Complexitatea în creștere a lumii afacerilor în particular și a societății în general evidențiază nevoia unui management profesionist al informației în cadrul companiilor. Această complexitate accentuează nevoia de informație pentru a înțelege mai bine procesul afacerilor, problemele acestora, precum și oportunitățile profesionale.

Oamenii de afaceri au nevoie de soluții rapide și corecte. Factorii de conducere au nevoie de informații de calitate pentru a lua decizii corecte și la timpul potrivit. Ei au, de asemenea, nevoie ca informațiile să fie prelucrate și prezentate într-un mod în care sunt cu adevărat valoroase și folositoare. Este un lucru constatat că în companiile care funcționează bine și au profit, cadrele de conducere sunt foarte bine informate!

Un alt factor care arată importanța informației vizează noile dezvoltări în domeniul tehnologiei informatice și a comunicațiilor. Astăzi echipamentele informatice nu mai sunt scumpe: pot fi găsite și cumpărate de oriunde; tehnologia în sine nu mai este de mult un obstacol pentru utilizatori, iar sistemele software ne ușurează munca.

Totuși, este important să ne amintim că tehnologia informatică nu este singura soluție pentru a fi bine informat.

Managementul integral al informației are o importanță covârșitoare asupra rezultatelor și consecințelor utilizării inteligente a informației.

În nenumăratele articole și cărți despre valoarea strategică a tehnologiei informatice (IT), accentul este pus, de regulă, asupra tehnologiei informatice ca resursă strategică în sine și nu se evidențiază

Ing. RODICA MANDEAL, S.C. CHIMINFORM DATA S.A., București

suficient cum utilizăm tehnologia şi în ce scop o utilizăm. Utilizată corespunzător, această tehnologie poate fi un factor competitiv hotărâtor pentru afaceri.

Deci organizaţiile comerciale nu au nevoie de strategii vizând tehnologia informatică, ci de strategii de afaceri clare, în care utilizarea informaţiei este inclusă ca element central.

Definiţii

Conceptul *managementul informaţiei* nu este nou: el este utilizat din anii '80. Totuşi, aşa cum este descris în literatură, conceptul poate fi:

- confuz, deoarece se aplică diferitelor lucruri în diferite moduri;
- multilateral: se referă atât la manipularea documentelor, cât şi la telecomunicaţii sau la aplicaţii informatice;
- multidisciplinar: cei care îl creează sunt specialişti de sistem, specialişti în informare şi documentare şi managerii companiilor.

Managementul informaţiei (MI) are, în consecinţă, diferite înţelesuri şi este aplicat diferit, în funcţie de cine utilizează conceptul. Conceptul poate fi aplicat următoarelor componente (fig.1):

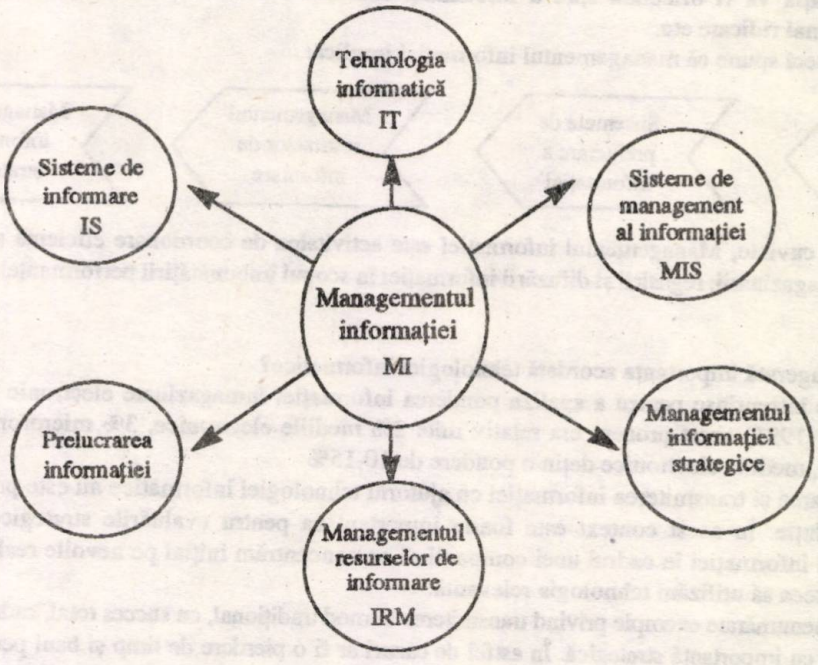


Fig. 1. Conţinutul conceptului MI

MIS – Este definit ca un sistem computerizat integrat, organizat într-o companie pentru a asista conducerea şi luarea deciziilor, pe baza informaţiilor interne şi externe companiei.

Tehnologia informatică (IT) este legată de Managementul informaţiei în sensul cel mai larg: prelucrarea informaţiei, manipularea şi diseminarea acesteia este facilitată de IT. Dezvoltările în IT au un impact extraordinar nu numai asupra modului în care lucrează specialiştii în informare, ci şi asupra conţinutului sarcinilor pe care aceştia le execută. Aceleaşi dezvoltări afectează, de asemenea, capacitatea utilizatorilor de a accesa, independent, informaţia.

Sistemele de informare (IS) (Sisteme de manipulare a informaţiei). Termenul este utilizat şi pentru Centre de documentare, iar setul de funcţii pe care îl execută este să transmită informaţia la utilizatorii finali ai sistemului. Şi aici este vorba de utilizarea tehnologiei informatice (IT). Termenul Sisteme de informare poate fi definit ca un "sistem de comunicare care permite comunicarea şi manipularea informaţiei".

O altă definiţie a Managementului informaţiei poate fi *Managementul Resurselor de Informare (IRM)*. Acest concept se referă la aplicarea tehnicilor manageriale (planificarea, stabilirea obiectivelor pe termen scurt şi lung) în cazul informaţiei, care este considerată resursă economică, la fel ca mâna de lucru, capitalul, materiile prime şi energia.

Informaţia este o resursă scumpă (trebuie generată, înmagazinată şi regăsită). Ea are o valoare pe piaţă şi generează valoare adăugată pentru compania care o foloseşte. Din păcate, nu este foarte uşor de dovedit aceasta.

Când vorbim despre **resurse de informare**, ne referim la managementul documentelor, spaţiilor, tehnologiilor, personalului şi al altor resurse, inclusiv al informaţiei în sine.

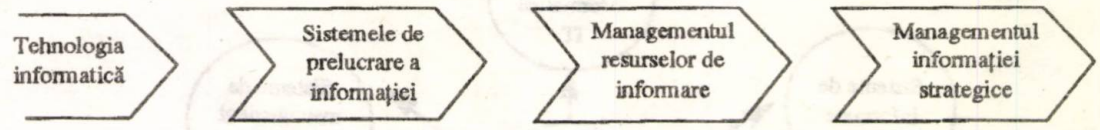
În cazul unui centru sau unui departament de informare dintr-o companie, managementul acestor resurse include utilizarea eficientă a resurselor umane, economice şi a surselor de informare (în sensul cel mai larg şi nu doar limitat la documente primare şi secundare), a tehnologiilor şi a spaţiilor.

O altă componentă a conceptului Managementului informaţiei este şi *Managementul informaţiilor strategice.*

Informaţia este o resursă strategică ce trebuie să fie parte din strategia companiei şi, în consecinţă, administrată corespunzător. Această resursă strategică ajută compania să-şi îmbunătăţească performanţele şi să atingă obiectivele strategice propuse.

Informaţia va contribui, în sectorul privat, la dezvoltarea unor avantaje competitive; în sectorul public, informaţia va fi orientată spre a îmbunătăţi calitatea serviciului, în atingerea unor nivele de productivitate mai ridicate etc.

Putem deci spune că managementul informaţiei implică:



Cu alte cuvinte, Managementul informaţiei este activitatea de coordonare eficientă şi economică a producţiei, înmagazinării, regăsirii şi difuzării informaţiei în scopul îmbunătăţirii performanţelor organizaţiei.

Rolul IT

Este exagerată importanţa acordată tehnologiei informatice?

Studiile întreprinse pentru a analiza ponderea informaţiei înmagazinate electronic au arătat că la nivel mondial (1991) acest procent era relativ mic: 2% mediile electronice, 3% microformatele şi 95% hârtia. În SUA, mediile electronice deţin o pondere de 10-15%.

Prelucrarea şi transmiterea informaţiei cu ajutorul tehnologiei informatice nu este probabil cea mai importantă soluţie. În acest context este foarte important ca pentru evaluările strategice care vizează managementul informaţiei în cadrul unei companii să ne concentrăm iniţial pe nevoile reale de informare şi abia după aceea să utilizăm tehnologia relevantă.

Există nenumărate exemple privind transmiterea în mod tradiţional, cu succes total, cadrelor de decizie, a informaţiilor cu importanţă strategică. În astfel de cazuri ar fi o pierdere de timp şi bani pentru a investi în tehnologie.

Aşa-numitele sisteme de informare a executivului (EIS) sunt un exemplu pentru cât de uşor uităm acest lucru. Mulţi manageri ai unor companii, precum şi directorii responsabili cu tehnologia informatică sunt tentaţi de soluţiile implementate în alte organizaţii şi doresc să facă acelaşi lucru fără o suficientă pregătire în cadrul propriei companii. Aproximativ 50% din aceste sisteme s-au dovedit a fi ineficiente şi implementarea lor o greşeală.

Pe de altă parte, în mod sigur există situaţii în care asocierea tehnologiei informatice duce la un management al informaţiei mai eficient şi mai raţional.

Astăzi se poate afirma că o strategie ofensivă de afaceri clădită pe nevoia de informaţii nu poate fi pusă în aplicare fără utilizarea extensivă a tehnologiei informatice.

Concluzii

Utilizarea strategică a informaţiei cere managerilor companiilor să încorporeze o strategie a informaţiei în strategia lor de afaceri. Accentul trebuie pus pe conţinutul informaţiei şi pe o organizare eficientă a administrării informaţiei, tehnologia fiind văzută ca o unealtă şi nu ca având statut de soluţie.

Bibliografie

1. KALSETH, K., Information Services & Use, 11, 1991
2. ***, Information Management for Business, FID, Haga, 1993

ALEXANDRU DICULESCU

Activități neinterzise prin Convenție: 1. Regimul instalațiilor de producție chimică organică

The first in a series intended to present the regimes of chemicals and facilities related to their production, processing and consumption, under the common heading "Activities not prohibited under the Chemical Weapons Convention in accordance with Article VI", this paper presents the regime for "other chemical production facilities", meaning facilities producing "discrete organic chemicals", including "PSF plants". Since these facilities represent a majority of the declarable facilities in the Romanian chemical industry and will be subject to verification under the Convention, the paper addresses all organic chemical manufacturers.

1. Definiții

Pentru înțelegerea exactă a prevederilor *Convenției privind interzicerea armelor chimice*, este necesar să precizăm terminologia folosită de aceasta. Termenii definiți mai jos sunt cei utilizați în traducerea în limba română a textului *Convenției* [1].

Astfel, în contextul articolului VI al *Convenției*, - "Activități neinterzise prin prezenta Convenție" - termenul ***instalație*** (*fr.* installation; *en.* facility) este un termen generic pentru oricare din obiectivele industriale definite în continuare *(platformă, instalație* și *unitate)*.

Platformă (uzină, fabrică; *fr.* site d'usines; *en.* plant site) desemnează un complex local, format din una sau mai multe *instalații*, cu oricâte nivele administrative intermediare, aflate sub un control operativ unic și care include infrastructura comună, adică:

- birouri administrative și alte birouri;
- ateliere de reparații și de întreținere;
- centru medical;
- utilități;
- laborator central de analize;
- laboratoare de cercetare-dezvoltare;
- stație centrală de tratare a efluenților și deșeurilor;
- depozite.

Instalație (instalație de producție, atelier;

Chim. ALEXANDRU DICULESCU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

fr. usine; *en.* plant) desemnează o zonă, o structură sau o construcţie, relativ autonomă, care conţine una sau mai multe *unităţi* şi infrastructura auxiliară sau asociată, de exemplu:

- un mic sector administrativ;
- zone de depozitare şi de manipulare a materiilor prime şi a produselor;
- zonă de manipulare/tratare a efluenţilor/deşeurilor;
- laborator de control/de analize;
- serviciu de prim-ajutor/sector medical analog;
- evidenţe cu privire la intrările, mişcările în cadrul obiectivului şi ieşirile produselor chimice declarate şi ale materiilor prime pentru acestea sau ale substanţelor produse din acestea, după caz.

Unitate (unitate producţie, unitate de prelucrare; *fr.* unité; *en.* unit) desemnează un ansamblu de utilaje, inclusiv vase şi montaje ale acestora, necesare pentru producerea, prelucrarea sau consumarea unui produs chimic.

Termenul de ***substanţă organică definită*** (*fr.* produit chimique organique défini; *en.* discrete organic chemical) va fi utilizat foarte des în cuprinsul articolului de faţă. În limbajul *Convenţiei*, prin "substanţă organică definită" se înţelege orice produs chimic, aparţinând acelei clase de compuşi chimici care cuprinde toţi compuşii carbonului, cu excepţia oxizilor şi sulfurilor acestuia, precum şi a carbonaţilor metalici. Substanţa trebuie să fie identificabilă prin denumirea chimică, prin formula structurală, dacă este cunoscută, precum şi prin numărul de înregistrare al Chemical Abstract Service, dacă a fost atribuit.

Prin introducerea noţiunii de substanţă organică definită s-a urmărit aducerea sub controlul *Convenţiei privind interzicerea armelor chimice* a acelor instalaţii industriale susceptibile de a produce, eventual cu un minimum de modificări şi adaptări, substanţe toxice şi precursori ce ar putea fi utilizaţi la fabricarea armelor chimice.

Din sfera noţiunii de substanţă organică definită sunt excluse produsele polimerice. Este încă în dezbatere includerea în această noţiune a produselor organice naturale, obţinute prin diferite procedee de extracţie, precum şi a produselor obţinute prin procese biochimice sau prin procese mediate biologic (ca, de exemplu, fermentaţia).

O clasă aparte de substanţe organice definite, supusă de către *Convenţie* unor praguri speciale de declarare şi de verificare, sunt substanţele organice definite care conţin în moleculă cel puţin un atom de fosfor, de sulf sau de fluor, numite în *Convenţie* şi ***substanţe PSF***.

Anexa privind aplicarea şi verificarea, parte integrantă a *Convenţiei*, prezintă, în părţile VI-VIII, regimurile la care sunt supuse substanţele chimice cuprinse în *Listele 1*, *2* şi *3* [1, 2] şi instalaţiile de producere a acestora. Partea IX a aceleiaşi anexe cuprinde regimul substanţelor organice definite, inclusiv a "substanţelor PSF", neînscrise în liste, precum şi al instalaţiilor de producere a acestora. Pentru a deosebi aceste instalaţii de instalaţiile care produc, consumă sau prelucrează substanţe cuprinse în *Liste*, *Convenţia* le denumeşte ***alte instalaţii de producţie chimică***. Instalaţiile de producere a substanţelor PSF mai sunt denumite şi ***instalaţii PSF***.

2. Regim pentru "alte instalaţii de producţie chimică"

Regimul instalaţiilor care produc substanţe organice definite cuprinde declararea, de către fiecare stat parte la *Convenţie*, a activităţilor desfăşurate în perioada precedentă şi verificarea, prin inspecţii internaţionale la faţa locului, a datelor declarate.

Declaraţii

Fiecare stat parte la *Convenţie* va trebui să transmită, în termen de 30 de zile de la intrarea în vigoare a acesteia, Organizaţiei internaţionale pentru Interzicerea Armelor Chimice (OIAC), o declaraţie iniţială care va include şi o listă a tuturor platformelor ce au produs prin sinteză, în decursul anului calendaristic precedent, mai mult de 200 t de substanţe organice definite, sau care cuprind una sau mai multe instalaţii PSF, ce au produs prin sinteză, în decursul anului calendaristic precedent, mai mult de 30 t dintr-o substanţă PSF.

Sunt exceptate de la declarare platformele care au produs, exclusiv, explozivi sau hidrocarburi.

Anual, în cursul trimestrului I, vor fi transmise la OIAC informaţiile necesare pentru actualizarea listei.

În acest sens, în proiectul legii de aplicare pe plan naţional a prevederilor *Convenţiei*, s-a

prevăzut obligaţia agenţilor economici de a înainta anual, până la 1 martie, Agenţiei Naţionale de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice (ANCESIAC) - autoritatea naţională în domeniu - declaraţii cu privire la activităţile desfăşurate.

Lista "altor instalaţii de producţie chimică", înaintată la OIAC, va cuprinde următoarele informaţii cu privire la fiecare platformă:

- denumirea platformei şi numele proprietarului, societăţii sau întreprinderii care o exploatează;
- amplasamentul exact al platformei;
- principalele activităţi desfăşurate pe platformă (domeniul de activitate);
- numărul aproximativ de instalaţii din cadrul platformei, care produc substanţe organice definite.

Declaraţiile vor cuprinde şi informaţii despre volumul global al producţiei de substanţe organice definite în anul calendaristic precedent, exprimat prin intervalele:

- sub 1.000 t;
- 1.000 - 10.000 t;
- peste 10.000 t.

De asemenea, declaraţia va preciza şi numărul de instalaţii PSF din cadrul platformei şi va cuprinde informaţii despre volumul global aproximativ al producţiei de substanţe PSF, fabricate în anul calendaristic precedent de fiecare instalaţie PSF, exprimat prin intervalele:

- sub 200 t;
- 200 - 1.000 t;
- 1.000 - 10.000 t;
- peste 10.000 t.

Verificare

În conformitate cu articolul VI al *Convenţiei*, instalaţiile specificate în partea IX a *Anexei privind verificarea* ("alte instalaţii de producţie chimică") vor fi supuse supravegherii, de către OIAC, pe baza datelor declarate şi prin eventuale verificări la faţa locului.

Verificările se vor realiza prin inspecţii la platformele înscrise în lista din declaraţia iniţială (actualizată), care au produs prin sinteză, în decursul anului calendaristic precedent, mai mult de 200 t (global) de substanţe organice definite, precum şi la acelea ce cuprind una sau mai multe instalaţii PSF care au produs în decursul anului calendaristic precedent mai mult de 200 t dintr-o substanţă PSF. Se observă că, în cazul instalaţiilor PSF, "pragul de inspecţie" este mai mare decât "pragul de declarare", deci nu toate instalaţiile PSF declarate sunt supuse inspecţiilor.

Secretariatul Tehnic al OIAC va selecta platformele pentru inspecţie în mod aleatoriu.

În aplicarea părţii IX a *Anexei privind verificarea*, nici o platformă nu va putea primi într-un an mai mult de două inspecţii.

Există, de asemenea, următoarea limitare a numărului total de inspecţii pe care le poate primi un stat parte la Convenţie într-un an calendaristic: numărul total de inspecţii la instalaţii care produc substanţe din *Lista 3* şi la "alte instalaţii de producţie chimică" nu va depăşi cea mai mică dintre următoarele două cifre:

- 3 inspecţii, plus 5 % din numărul total de platforme declarate că produc substanţe din *Lista 3* sau substanţe organice definite, sau
- 20 de inspecţii.

Obiectivul inspecţiilor

Obiectivul general al inspecţiilor va fi de a verifica faptul că activităţile desfăşurate sunt în concordanţă cu informaţiile furnizate în declaraţii.

Obiectivul special al inspecţiilor va fi verificarea absenţei, şi mai ales a neproducerii, oricărei substanţe chimice din *Lista 1* în scopuri interzise de *Convenţie*.

La platformă, inspecţia se va concentra asupra instalaţiei (instalaţiilor) declarate şi, în special, asupra instalaţiilor PSF.

O particularitate a desfăşurării inspecţiilor la instalaţii producătoare de substanţe organice definite (spre deosebire de inspecţiile la instalaţii care produc substanţe cuprinse în *listele* anexă la *Convenţie*) este aceea că partea inspectată are dreptul să reglementeze accesul inspectorilor la instalaţii. Procedurile de reglementare a accesului sunt descrise în partea finală a articolului.

Echipa de inspecţie poate avea acces la evidenţe, în situaţiile în care se convine cu partea inspectată (agentul economic + ANCESIAC) că aceasta ar ajuta la atingerea obiectivelor inspecţiei.

Se pot preleva probe şi executa analize la faţa locului, pentru a verifica absenţa substanţelor înscrise în liste, nedeclarate. În cazul unor ambiguităţi nerezolvate, şi cu condiţia ca partea inspectată să fie de acord, probele pot fi analizate într-un laborator din străinătate, desemnat de OIAC.

Un stat parte va fi anunţat de OIAC cu privire la inspecţie cu cel puţin de 120 de ore înainte de sosirea echipei de inspecţie la platforma care urmează să fie inspectată. Inspecţia nu va dura mai mult de 24 de ore; echipa de inspecţie şi partea inspectată pot însă să convină asupra unor prelungiri ale duratei inspecţiei.

3. Accesul reglementat

În conformitate cu prevederile Convenţiei, echipa de inspecţie va trebui să ţină seama de propunerile părţii inspectate, care pot fi făcute în orice etapă a inspecţiei, inclusiv în cadrul instructajului premergător inspecţiei, în scopul protejării informaţiilor sau zonelor sensibile.

Partea inspectată va desemna punctele de intrare/ieşire ale perimetrului zonei supuse inspecţiei, care vor putea fi utilizate pentru acces. Echipa de inspecţie şi partea inspectată vor putea să negocieze: măsura în care este permis accesul echipei de inspecţie la orice amplasament din platformă; activităţile specifice de inspecţie, inclusiv prelevarea de probe, care urmează să fie desfăşurate de echipa de inspecţie; efectuarea anumitor activităţi de către partea inspectată; furnizarea anumitor informaţii de către partea inspectată.

În conformitate cu prevederile relevante ale *Anexei privind confidenţialitatea*, partea inspectată va avea dreptul să ia măsuri de protejare a instalaţiilor sensibile şi să prevină divulgarea informaţiilor şi datelor confidenţiale, nelegate de obiectivul inspecţiei. Aceste măsuri pot cuprinde, printre altele:

- îndepărtarea documentelor sensibile din încăperile birourilor;
- mascarea afişajelor, a echipamentelor sensibile şi a depozitelor;
- mascarea articolelor de echipament sensibile, cum ar fi sisteme de calculatoare şi alte sisteme electronice;
- scoaterea din programe (*logging off*) a sistemelor de calculatoare şi deconectarea display-urilor;
- restricţionarea analizelor de probe la detectarea prezenţei sau absenţei substanţelor chimice înscrise în *Listele 1*, *2* şi *3*, sau a produşilor de degradare ai acestora;
- utilizarea tehnicilor de *acces selectiv aleatoriu*, prin care inspectorilor li se solicită să aleagă pentru inspectare un anumit procent sau un anumit număr de construcţii (clădiri), la alegerea lor. Acelaşi principiu se poate aplica interiorului şi conţinutului construcţiilor care au caracter confidenţial;
- în cazuri excepţionale, acordarea accesului inspectorilor la anumite părţi ale obiectivului inspectat numai individual.

Pe de altă parte, partea inspectată va trebui să facă "toate eforturile rezonabile" pentru a demonstra echipei de inspecţie că orice obiect, construcţie, structură, container, vehicul etc., la care echipa de inspecţie nu a avut acces integral, sau care au fost mascate, nu sunt utilizate pentru scopuri interzise de *Convenţie*.

Aceasta se poate realiza, de exemplu, prin îndepărtarea parţială, după dorinţa părţii inspectate, a unei măşti sau a unui ecran de protecţie, prin admiterea examinării vizuale, de la intrare, a interiorului unei încăperi etc.

Negocierile privind accesul şi activităţile de inspecţie vor fi conduse de principiile directoare generale cu privire la inspecţii, stabilite prin *Convenţie*.

Dacă, pentru clarificarea unor ambiguităţi, echipa de inspecţie solicită accesul la alte părţi ale platformei, măsura în care se va acorda accesul va fi convenită prin negocieri între echipa de inspecţie şi partea inspectată.

Bibliografie

1. *** Convenţie privind interzicerea dezvoltării, producerii, stocării şi folosirii armelor chimice şi distrugerea acestora, Monitorul Oficial al României, partea I, Anul VI, nr. 356-356 bis, 22 decembrie 1994.
2. DOGARU, Şt., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 1, 1996, p.78

Scurte comunicări

NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU, ANTON PLATON, TEODORA IUTEŞ-PETRESCU

Comportarea reologică a reziduului de cracare catalitică în timpul cocsării

Reziduul de la cracarea catalitică (CC) este o materie primă de bază pentru obţinerea cocsului de petrol cu structură orientată şi conţine hidrocarburi nesaturate, saturate, aromatice, răşini şi asfaltene [1]. Formarea acestui cocs presupune un mecanism radicalic în lanţ, care cuprinde un număr important de reacţii elementare în care unele din speciile intermediare se regenerează.

hidrocarburi aromatice → răşini → asfaltene → carboizi (cocs)

March şi alţii presupun că în procesul de cocsare constituenţii lichidului izotrop suferă rearanjări intra şi intermoleculare şi reacţii de condensare, facilitând apariţia unei faze caracterizată de ordine la distanţă mare (translaţională, rotaţională sau şi una şi alta) condiţionată de forma nesferică a moleculelor, ce alcătuiesc mezofaza. Faza anizotropă apare sub formă de picături sferice, corespunzătoare energiilor superficiale minime [2, 3, 4]. Asfaltenele fiind cele mai active intră primele în reacţie astfel că apariţia mezofazei determină modificarea viscozităţii la curgerea reziduului CC în timpul cocsării (fig. 1).

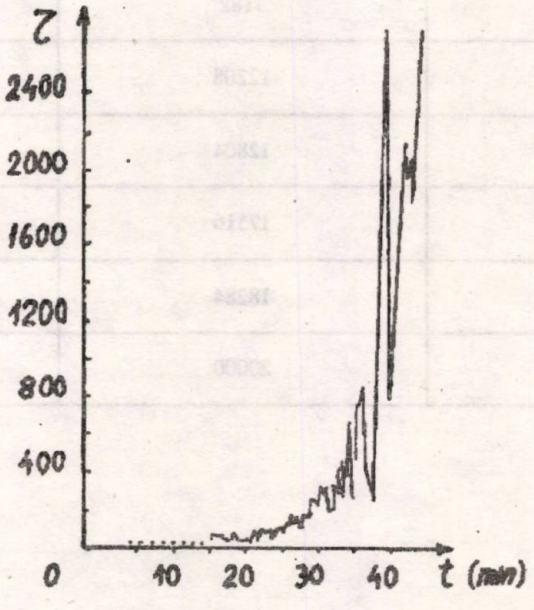


Fig. 1. Variaţia tensiunii de forfecare τ în timpul cocsării reziduului petrolier CC

Aplicarea teoriei lui Eyring pentru evaluarea energiei de activare a curgerii [5] a evidenţiat existenţa unei cantităţi de energie de activare bine determinată, de aproximativ 298 j/mol, multiplicată de *n* ori, care caracterizează anumite etape ale procesului cocsării (tabelul 1).

Aceasta se explică prin creşterea picăturilor de mezofază cu cantităţi bine definite.

Fiz. NICOLAE IUTEŞ-PETRESCU, dr.ing. ANTON PLATON, Institutul de Cercetări pentru Rafinării şi Petrochimie S.A. Ploieşti, fiz. TEODORA IUTEŞ-PETRESCU, Liceul "Nichita Stănescu", Ploieşti

Tabelul 1

VALORI ALE VARIAȚIEI ENERGIEI DE ACTIVARE A CURGERII ȘI A FACTORULUI DE MULTIPLICARE *n* ÎN TIMPUL COCSĂRII REZIDUULUI CC LA 476°C ȘI LA VITEZA DE FORFECARE DE 145,8 s^{-1}

Numărul maximului sau minimului relativ	Variația energiei de activare, j/mol	Factorul de multiplicare *n*
2	3265	11
3	0	0
4	3874	13
5	4454	15
6	5100	17
7	5354	18
8	6885	23
9	7182	24
10	12208	41
11	12804	43
12	17516	59
13	18284	61
14	20000	67

Bibliografie

1. IUTEȘ-PETRESCU, N., PLATON, A. și IUTEȘ-PETRESCU, T., Rev. Chim. (București), **43**, nr. 11-12, 1992
2. BROOKS, J.D. și TAYLOR, G.H., Carbon, **3**, nr. 2, 1965
3. MOTOTSUGU, SAKAI, MASANOBU, YOSHIHARA, MICHIO, IANAGACHI, Carbon, **19**, nr. 2, 1981
4. BALDUHN, R. și FITZER, F., Carbon, **18**, nr. 2, 1980
5. GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J. și EYRING, H., The Theory of Rate Processes, New York, London 1941

Intrat în redacție: 3 VI 1993

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi eterici IX

Formarea compuşilor eterici constituie una dintre laturile foarte importante ale metabolismului ternar (C,H,O). Aceasta este nu numai concluzia la care s-ar putea ajunge prin examinarea metabolismelor generale, dar în acelaşi timp şi încheierea logică a faptului că formarea anumitor derivaţi eterici (cum este cazul celor furanici) are loc în cadrul unui metabolism binar destul de vechi - metabolismul izoprenic. Evoluţia a făcut prin efectul ei fixator, ca formarea anumitor clase de compuşi furanici să fie definitiv legată de acest metabolism izoprenic chiar şi atunci când acest lucru îşi pierde caracterul de aparenţă imediată. Totuşi dacă admitem ideea că metabolismul furanic este unul foarte vechi (şi de fapt susţinem acest lucru), atunci ar fi absolut normal să găsim elemente ale acestui metabolism într-un altul care în mod dovedit să preceadă metabolismul izoprenic. Examinarea atentă a metabolismului general conduce la concluzia că cel mai apropiat înaintaş al metabolismului izoprenic este metabolismul acetogeninic. Să remarcăm, pentru ambele, faptul că sunt plasate la limita metabolismelor binar/ternar, intervenţia celui de al treilea element (i.e. oxigenul) având funcţia de activare a fragmentelor moleculare cu structură binară (C, H). Căci atât derivaţii izoprenici cât şi cei acetogeninici, după compoziţie, sunt în proporţie covârşitoare derivaţi binari. Se poate vorbi în privinţa lor (atunci când ne referim la oxigen) despre două situaţii. O primă situaţie o reprezintă prezenţa reziduală a oxigenului în aceste molecule. Este de fapt inevitabil ca elementul activ al conversiei, cel care orientează şi face posibile căile de reacţie, să rămână încă ataşat structurilor binare. Acest lucru poate fi nu doar expresia unor scăpări sau imperfecţiuni ale mecanismului de reacţie (ipoteză căreia îi acordăm un credit foarte limitat) ci, mai curând, expresia necesităţii de păstrare a unui potenţial de reacţie al compusului. Cea de a doua situaţie constă de fapt într-un început de edificare a metabolismului ternar propriu-zis şi se exprimă prin existenţa unor structuri cu finalităţi certe în plan fiziologic şi metabolic. Acestor compuşi prezenţa oxigenului nu le este nici accidentală (rimanentă) nici necesară în vederea unor noi cicluri de reacţie. În cazul lor atomii de oxigen au un statut permanent consonant cu funcţiunea metabolică a compuşilor, dispariţia acestor atomi echivalând cu dispariţia moleculei ca subiect metabolic. În fine, ţinând cont de rolul activant al atomilor de oxigen în cele două metabolisme să facem observaţia că sinteza derivaţilor izoprenici decurge prin intermediul (la început) acetatului - baza metabolismului acetogeninic. Acest fapt, care de altfel nu ar fi surprinzător dacă se vor considera aspectele mai generale ale metabolismului binar, a fost cu toate acestea demonstrat prin cercetări deja notorii şi care în această calitate au şi fost menţionate în tratate în care aspectele metabolice sunt cu totul colaterale [1]. Putem spune deci că metabolismul binar în calitatea lui de chimie a derivaţilor binari ai carbonului (C,H) se deosebeşte de chimia inanimată a acestora prin prezenţa oxigenului, al cărui rol este de activant şi de orientare a desfăşurării proceselor metabolice de ambe sensuri. Importantă rămâne însă, în sensul celor discutate de noi, pe de o parte relaţia genetică dintre cele două metabolisme (acetogeninic → izoprenic), iar pe de altă parte prezenţa în metabolismul scetogeninic a structurilor furanice (fie ele izolate, fie condensate). Acest ultim punct necesită însă anumite precauţiuni, a căror examinare va fi făcută în cele ce urmează. Pentru a putea face afirmaţia că un compus furanic aparţine metabolismului acetogeninic vor fi necesare mai multe elemente. Cum prezentarea tuturor ar depăşi nu numai spaţiul grafic, dar poate şi posibilităţile noastre, ne vom limita la prezentarea acelor condiţii care, în concepţia noastră, ar putea fi considerate ca minim necesare.

1. O primă condiţie este cea referitoare la structura generală a compusului, cu referire la scheletul carbonic. Conform acestei condiţii, scheletul trebuie să fie linear.
2. O a doua condiţie este aceea ca structura compusului să poată fi interpretată în termenii unui proces relativ simplu ,care să aibă la bază condensarea poliacetilică. Ambele condiţii traduc necesitatea de a putea afirma, cu şanse minime de eroare, faptul că, dată fiind simplitatea, ne aflăm în faţa unor compuşi şi a unei căi metabolice de început.
3. O a treia condiţie are în vedere existenţa unei soluţii de continuitate metabolică, ceea ce înseamnă că un compus va putea fi considerat derivatul altuia printr-un proces oarecare numai dacă cele două tipuri de compuşi caracterizează un anumit taxon sau grup taxonomic.
4. Procesele de sinteză a derivaţilor furanici trebuie să presupună reacţii curente şi în nici un caz complicate. Acest lucru ar contraveni caracterului oarecum mai rudimentar al sintezei acetogeninelor.
5. Compuşii ar trebui să facă parte dintre produsele metabolismului unor taxoni suficient de îndepărtaţi (evident, fără a merge până la excluderea totală a relaţiilor genetice materializate în filogenie), astfel încât să se poată vorbi despre o anumită posibilitate de generalizare. Căci, dacă lucrurile ar rămâne în interiorul, să zicem, al unui singur gen, am putea vorbi despre un fenomen metabolic absolut

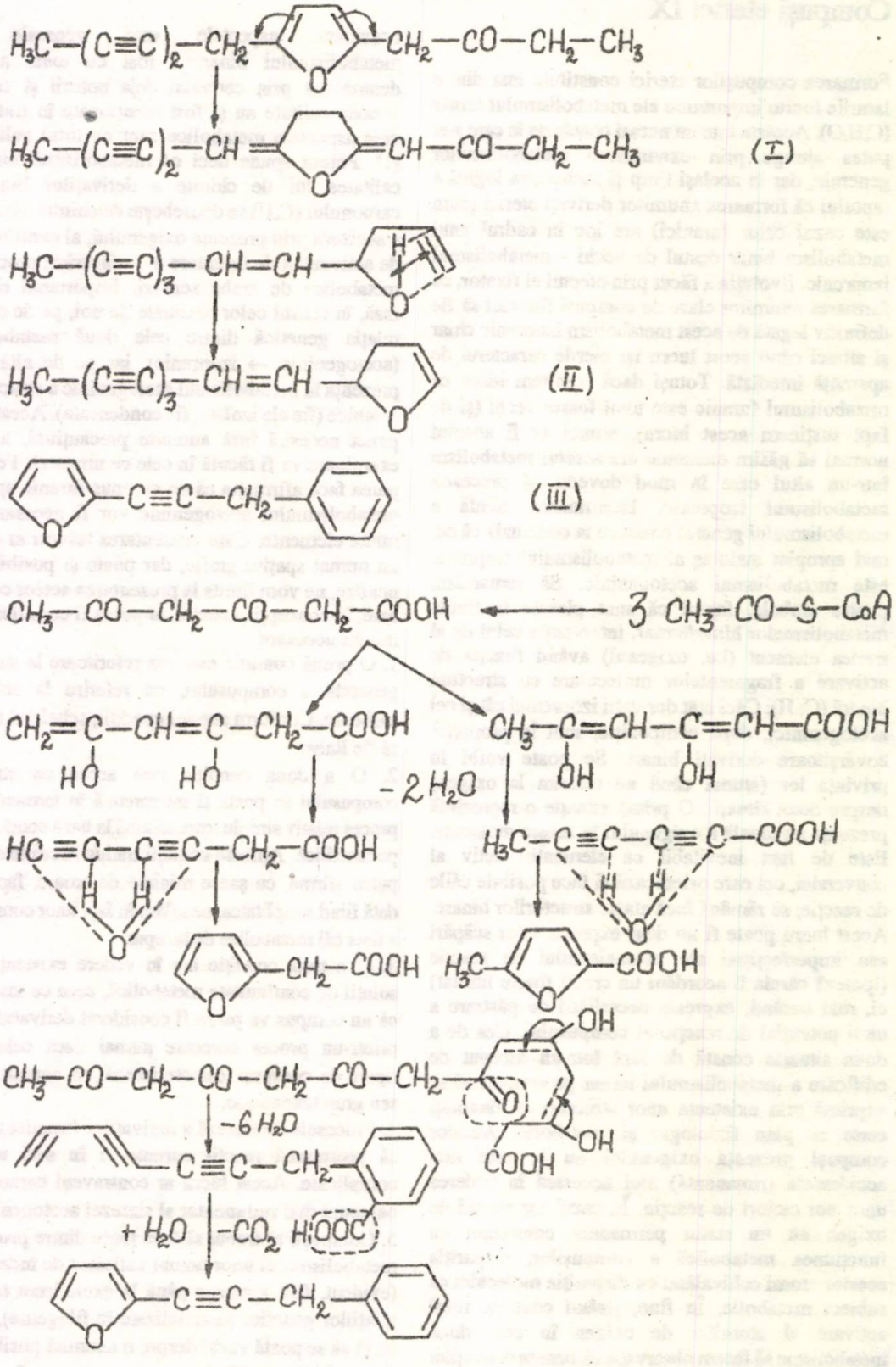


Fig. 1.

particular. Nu acelaşi lucru s-ar putea spune însă dacă acelaşi fenomen metabolic se observă la o plantă verde şi la ciupercă. Într-o asemenea situaţie este dincolo de orice discuţie că faptul are o generalitate incontestabilă. În fine, să trecem la ceea ce considerăm fondul chestiunii. În figura 1 sunt prezentaţi pentru început un număr de trei compuşi cu structuri furanice. În ordinea prezentării lor, compuşii sunt: (I) - (din Anacyclus radiata, rădăcini); (II) - (din Matricaria sp.) şi (III) - carlinoxid (din Carlina acaulis). Aşa cum se poate observa, toţi aceşti compuşi se caracterizează prin aceea că aparţin metabolismului acetilenic şi în acelaşi timp metabolismului *n*-alchilic. Acest fapt face posibilă şi derivarea lor din metabolismul acetogeninic. Înainte de a examina alte aspecte referitoare la eventualele căi de sinteză a acestor compuşi, să se observe, pentru compusul (I), existenţa în poziţiile α ale nucleului furanic a celor două legături duble exociclice. Aşa cum se poate observa cu uşurinţă, dacă cele două legături duble vor migra (aşa cum arată săgeţile curbe din figura 1) în interiorul ciclului furanic, se va produse trecerea de la o structură dihidrofuranică la una furanică propriu-zisă. De asemenea, pentru compusul (I), deosebit de interesantă apare şi existenţa grupei CO din interiorul catenei, ceea ce constituie o dovadă a originii acetogeninice a catenei. În fine, dar nu în ultimul rând (şi oricum în sensul celor afirmate mai sus), dacă se va proceda la scindarea hidrolitică a heterociclului, se vor forma încă două grupe CO, iar catena alchilică va fi cu adevărat lineară, aşa cum a rezultat ea din sinteză înaintea formării structurii furanice. În această situaţie, prin procese de deshidratare, compusul ar putea ajunge la un număr de 5 legături triple. De asemenea, dacă se va considera compusul de izomerizare (când legăturile duble migrează endociclic), se poate observa că structurile nucleului furanic pot fi privite ca rezultatul adiţiei, la două legături triple, a unui mol de apă cu fixarea valenţelor oxigenului moleculei de apă în poziţiile 1 şi 4 şi cu fixarea atomilor de hidrogen ai apei în poziţiile 2 şi 3. De altfel, aceasta este reacţia cea mai importantă prin care se formează din compuşi acetilenici compuşi furanici. Dacă se va considera structura compusului (III), se poate observa că structura furanică aici ocupă o poziţie periferică. Sau, cu alte cuvinte, formarea structurii furanice prin adiţia apei la sistemul de două legături triple succesive poate avea loc nu numai la mijlocul catenei dar, în egală măsură, şi la capătul catenei. În fine, referindu-ne la structura compusului (II), observăm existenţa unui nucleu cu structură dihidro-furanică. Desigur, asupra formării sale nu mai poate fi aplicat acelaşi model de sinteză hidratantă, ca în cazul primilor compuşi discutaţi sau, dacă totuşi modelul ar fi menţionat, el ar trebui să pornească de la o extremitate în care unei legături triple îi succede una dublă. În aceste condiţii, adiţia apei după schema cunoscută ar conduce la formarea compusului (II). În ceea ce priveşte structura compusului (III), aici intervine un element deosebit de interesant. Este vorba de participarea la structura acestui compus a unei grupe fenilice ($-C_6H_5$). Acest lucru nu ar trebui să fie prin nimic surprinzător, având în vedere faptul că o asemenea structură este, într-un anumit fel, echivalenta a trei legături triple. De altfel, formarea sa nu este o imposibilitate nici în termenii sintezei acilonice (aşa cum se va observa mai departe). Acest radical fenilic nu constituie o ciudăţenie, fiind cunoscute foarte numeroase structuri acetilenice care conţin nuclee benzenice. Ceva mai mult, unele asemenea nuclee sunt structuri salicilice (aşa cum rezultă ele din procesul condensării de tip acetogeninic). Prezentarea lor, ca şi a modelului sintetic, au fost făcute cu alt prilej [2], motiv pentru care nu vom mai insista asupra acestui fapt. În cadrul figurii 1 am prezentat însă formarea unui derivat triacetilic prin condensarea trimoleculară a acetil coenzimei A. Compusul format, un derivat dicetonic, prin cuvenitele procese de enolizare, urmate de procese deshidratante conduce la derivaţii izomeri care conţin două legături triple succesive. Adiţia apei la sistemul de două legături triple succesive va avea ca rezultat formarea a doi compuşi furanici. Această schemă are numai valoare de ilustrare a principiului de sinteză şi de ilustrare a felului în care sinteza acetogeninică poate conduce la formarea derivaţilor poliacetilenici. Totuşi, atunci când am preparat din compusul triacetilic cei doi izomeri, am pornit de la faptul că în natură sunt sitetizaţi atât derivaţi acetilenici care încep cu structuri furanice cât şi derivaţi acetilenici care încep cu structuri α-metil-furanice. În aceste condiţii, mecanismul preconizat de noi este de natură să explice formarea ambelor tipuri de compuşi. Înainte de a face ilustrarea schemei de sinteză a compusului (III), mai facem precizarea că, în privinţa compusului (II), este foarte posibilă o sinteză a ciclului, care ar consta într-o autoadiţie a unei grupe –OH alcoolice la o legătură triplă terminală. În fine, revenind la compusul (III) putem observa că acesta ar putea proveni foarte bine dintr-un derivat heptaacetilic în care penultima şi antepenultima unitate acetilică ar avea grupa cetonică redusă la alcoolul secundar corespunzător. Formarea celor trei legături triple ca şi închiderea ciclului benzenic nu ar fi altceva decât rezultatul procesului foarte simplu al eliminării apei conform schemei din

figura 1. Adiția unui mol de apă la primele două legături triple și decarboxilarea acidului benzenic din figură, ar fi procese deosebit de simple prin care ar fi stabilită configurația finală a compusului. După cum se poate constata drumul de la procesul acetogeninic spre structura furanică pare deosebit de scurt și în același timp și simplu. Pe această cale se poate ajunge la realizarea simplă a unor structuri furanice astfel încât putem spune că, chiar înaintea căii izopreno-furanice, a existat calea acetogenino-furanică. Formarea unor asemenea structuri furanice izolate ar putea să pară în cele din urmă un fenomen accidental și necaracteristic dacă nu ar putea fi invocat în sprijinul său un anumit context metabolic în comparație cu care acest fenomen să fie considerat inscriptibil unei arii metabolice mai largi. Cu alte cuvinte, se pune problema existenței sau din contră a inexistenței unei familii mai mari de asemenea compuși furanici sau, cum spuneam în altă parte, se pune problema temei cu variațiuni. Există ea sau nu există? Din fericire suntem în situația de a putea răspunde acestei întrebări. În natură există un număr suficient de asemenea compuși. În marea lor majoritate ei aparțin familiei Composeaelor dar, în privința metabolismului derivaților poliacetilenici, putem face observația că el este mult mai amplu, fiind găsite suficiente elemente ale acestuia chiar la nivelul unor fungi. Cu alte cuvinte, este vorba de un metabolism și nu de o particularitate metabolică. În ceea ce privește însă Composeaele acestea par a fi cu adevărat caracterizate printr-un abundent metabolism poliacetilenic bazat pe cel poliacetilic și cu numeroase derivări în direcția sintezei furanice. Aceste fapte sunt ilustrate în cadrul figurii 2. Compușii prezentați în figura 2 sunt următorii: (IV)-(în Matricaria chamonilla); (V)-(în Matricaria chamonilla); (VI)-(în Chrysanthemum arcticum și vulgare)l (VII)-(în Chrysanthemum arcticum); (VIII)-(în Matricaria sp.); (IX)-(în Chrysanthemum vulgare); și (XII)-(în Matricaria leucanthemum); (XI)-(în Chrysanthemum vulgare) și (XII)-(în Matricaria chamomilla). După cum se poate remarca toți acești compuși fac parte din categoria compușilor furanici poliacetilenici, ei fiind în principiu de două tipuri structurale: a) biciclici condensați; b) biciclici spiranici. Să remarcăm însă un fapt comun: în toate situațiile scindarea hidrolitică a heterociclurilor eliberează o catenă lineară care, în toate situațiile este reductibilă (cu mici corective) la o moleculă rezultată prin condensare poliacetilică. Putem afirma deci că ne găsim de fapt în fața unei manifestări caracteristice de metabolism acetogeninic. Exceptând compusul (XI), în cazul căruia constatăm un interesant efect de saturare treptată a unităților C_2 (considerând fenomenul de la structura ciclică spre extremitatea catenei), observăm că pentru toți compușii prezentați există o parte structurală comună a catenei, de forma H_3–$(C{\equiv}C)_2$–CH=. De asemenea, cu excepția aceluiași compus (XI), catena alchilică se leagă de structura furanică prin intermediul unei legături duble. Această legătură dublă exociclică este însă, de regulă, conjugată cu o a doua, care este endociclică, sau, dacă legătura endociclică lipsește, nu lipsesc structuri care să o poată forma sau care să fi provenit din ea. În fine, dar nu în ultimul rând, merită remarcat faptul că în cazul compușilor prezentați există o remarcabilă varietate de legături eterice, al căror sens structural îl vom discuta mai departe. În privința compușilor, care conțin structuri furanice condensate, facem precizarea că toți acești compuși, i.e. (IV), (V), (IX) și (XII) se caracterizează prin existența unei legături duble endociclice plasată în poziția β–β^-, ca și a uneia exociclice, plasată în poziția α. Se remarcă existența, foarte interesantă în cazul acestor compuși biciclici condensați, a unei game complete de structuri. Astfel, compusul (XI) conține două structuri furanice, în care se poate observa cum structura biciclică se suprapune alternanței neabătute a legăturilor duble cu cele simple. Scindarea hidrolitică a legăturilor eterice și eliminarea apei nu ar face altceva decât să transforme această alternativă într-o alternanță legătură triplă – legătură simplă. În privința compușilor (IV), (V) și (XII) prezenți în același taxon (adică în mușețel), nu putem decât să afirmăm că ne găsim în fața unui exemplu de temă cu variații atât în privință compușilor (IV) și (V) separați de prezența sau absența a doi atomi de hidrogen, cât și în privința compușilor (IV) și (V), reprezentanți ai tipului biciclic 5+6, și a compusului (III), reprezentant al tipului biciclic 5+7. Se remarcă faptul că, din acest punct de vedere, și compusul (XI) ar putea adopta în locul structurii 5+5, o structură 5+7, catena se termină, permițând acest lucru pe deplin. În fine, facem remarca, de natură să sublinieze ferma apartenență a acestor compuși la metabolismul acetilenic, precum că scindarea hidrolitică a legăturilor eterice și eliminarea grupelor –OH, astfel formate, sub formă de apă ar conduce la compuși acetilenici cu structuri lineare caracteristice și a căror formare, în modul arătat, pe calea sintezei acetogeninice, este destul de ușor de evidențiat. În privința derivaților spiranici, putem spune că există o deosebit de importantă trăsătură structurală comună cu celelalte structuri, adică aceeași catenă laterală metiltriinică. În afara acesteia însă este remarcabilă

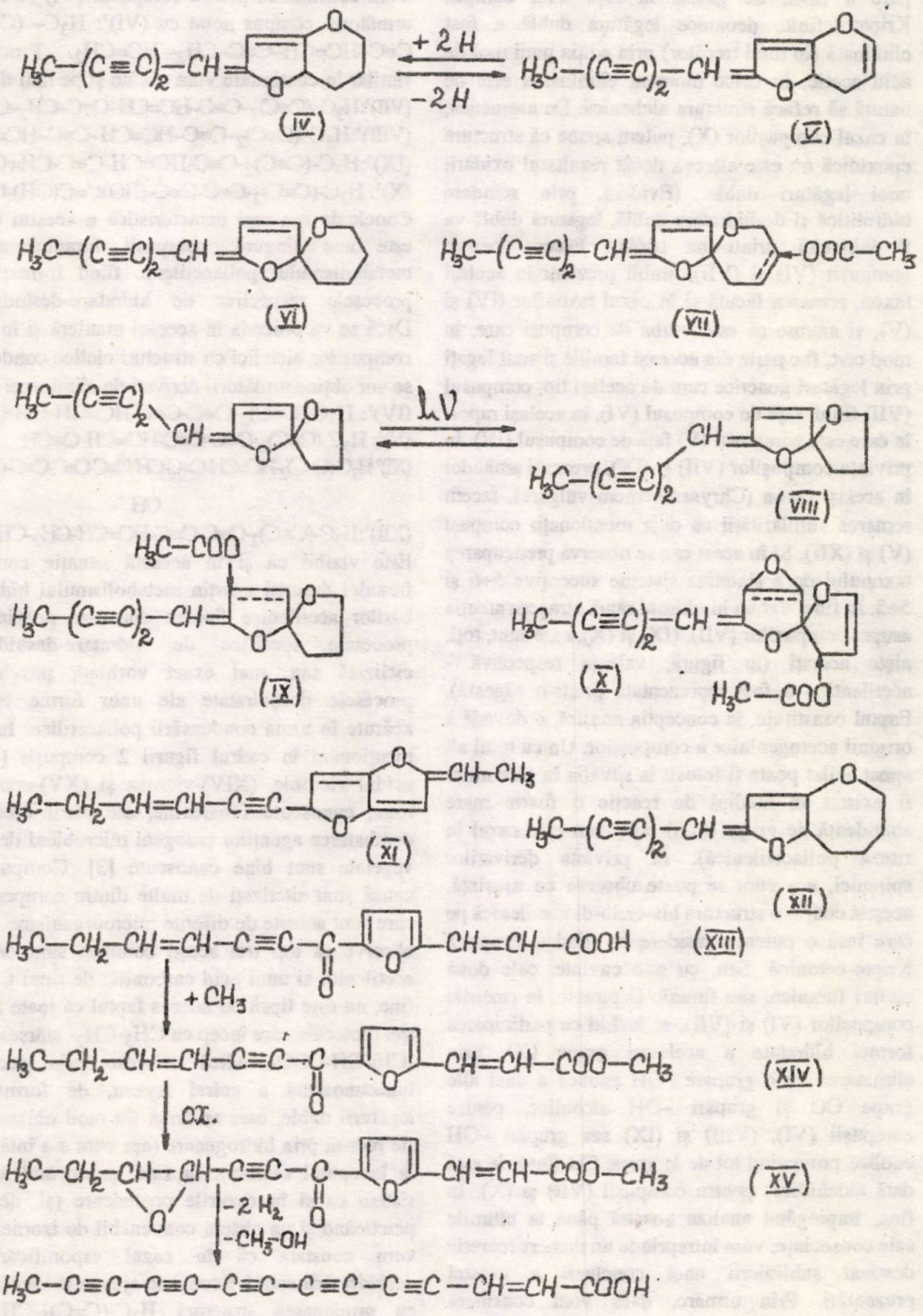


Fig. 2.

prezența aceleiași legături duble endociclice. În privința ei însă apar și unele elemente interesante. Astfel, în cazul compusului (IX), unde legătura pare a lipsi, ne găsim în fața unui compus Kriptoolefinic, deoarece legătura dublă a fost eliminată (în mod trecător) prin adiția unui mol de acid acetic. În orice moment eliminarea este de natură să refacă structura alchenică. De asemenea, în cazul compușilor (X), putem spune că structura epoxidică nu este altceva decât rezultatul oxidării unei legături duble. (Evident, prin scindare hidrolitică și deshidratare dublă, legătura dublă va fi înlocuită printr-una triplă). Facem, pentru compușii (VI) și (VII), ambii prezenți în același taxon, remarca făcută și în cazul taxonilor (IV) și (V), și anume că este vorba de compuși care, în mod cert, fac parte din aceeași familie și sunt legați prin legături genetice cam de același tip, compusul (VII) fiind, față de compusul (VI), în același raport în care este compusul (V) față de compusul (IV). În privința compușilor (VII) și (IX), prezenți amândoi în același taxon (Chrysanthemem vulgare), facem remarca similarității cu deja menționații compuși (V) și (XII). Și în acest caz se observă preocuparea taxonului de a sintetiza sisteme succesive 5+6 și 5+5. În fine, dar nu în ultimul rând, atragem atenția asupra compușilor (VII), (IX) și (X), care sunt, toți, niște acetați (în figură, valența respectivă - acetilantă - a fost reprezentată printr-o săgeată). Faptul constituie, în concepția noastră, o dovadă a originii acetogeninice a compușilor. Un cu totul alt agent acilat poate fi folosit în situația în care nu ar fi existat în mediul de reacție o foarte mare abundență de grupe acetil (așa cum este cazul în siteza poliacetilenică). În privința derivaților spiranici, așa cum se poate observa cu ușurință, aceștia conțin o structură bis-ciclo-di-acetilenică pe care însă o putem considera ca fiind o structură Kripto-cetonică. Sau, cu alte cuvinte, cele două cicluri furanice, sau furanic și piranic, în cazurile compușilor (VI) și (VII), se închid cu participarea formei hidratate a aceleiași grupe CO, prin eliminarea cu o grupare –OH enolică a unei alte grupe CO și grupări –OH alcoolice, pentru compușii (VI), (VIII) și (IX) sau grupări –OH enolice provenind tot de la grupe CO (însă de astă dată aldehidice) pentru compușii (VII) și (X). În fine, împingând analiza noastră până la ultimile sale consecințe, vom întreprinde un demers teoretic destinat sublinierii unei concluzii a acestei prezentări. Prin urmare, dacă vom considera compușii spiranici, vom practica un set de transformări chimice ipotetice (în sensul literar al cuvântului și nu în sensul că asemenea procese nu ar fi posibile), constând în scindarea hidrolitică a legăturilor eterice și eliminarea ulterioară exhaustivă a apei și a CH_3COOH (acolo unde există acetalizări ale unor grupe alcoolice –OH). Vom constata că pentru compusul (VI) va rezulta următorul compus notat cu (VI)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-HC=CH-C\equiv C-CH_2-HC=CH_2$. Procedând similar în continuare vom obține și pe mai departe

(VII)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-HC=CH-C\equiv C-CH_2-C\equiv CH$;

(VIII)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-HC=CH-C\equiv C-HC=CH_2$

(IX)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-HC=CH-C\equiv C-CH=CH_2$

(X)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-C\equiv C-(HO)C=C(OH)-C\equiv CH$

Concluzia cea mai caracteristică a acestui tablou este una singură: compușii furanici aparțin metabolismului poliacetilenic fiind formați prin procesele respective de hidratare-deshidratare. Dacă se va proceda în aceeași manieră și în cazul compușilor biciclici cu structuri ciclice condensate se vor obține următorii derivați de eliminare:

(IV)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-C\equiv C-HC=CH-CH-CH_2$

(V)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-C\equiv C-HC=CH-C\equiv CH$

(XI)' $H_3C-(C\equiv C)_2-HC=CH-C\equiv C-CH(OH)-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$

(XII)': $H_3C-(C\equiv C)_2-C\equiv C-C\equiv C-HC=CH-CH_2-CH=CH_2$

Este vizibil că și în această situație compușii furanici descriși aparțin metabolismului hidrocarburilor acetilenice lineare din care provin prin procesele specifice de hidratare-deshidratare ciclizată sau, mai exact vorbind, provin din procesele deshidratate ale unor forme enolice apărute în urma condensării poliacetilice. În fine, menționăm în cadrul figurii 2 compușii (XIII)-acidul vieronic, (XIV)-vierona și (XV)-epoxivierona, cunoscute fitoalexine, ale căror efecte în combaterea agenților patogeni microbieni de către vegetale sunt bine cunoscute [3]. Compușii în cauză sunt sitetizați de multe dintre composeaele care sunt atacate de diferite microorganisme. Să se observe că toți trei acești compuși sunt derivați acetilenici ai unui acid carboxilic de tipul C_{14}. În fine, nu este lipsit de interes faptul că toate aceste trei molecule care încep cu CH_3-CH_2- sfârșesc prin -CH=CH-COO- adică sfârșesc prin secvența binecunoscută a spirei Lynen, de formare a legăturii duble, care ar urma (în mod obișnuit) să fie redusă prin hidrogenare (așa cum s-a întâmplat la începutul catenei). În fine, practicând același sistem ca și în cazurile precedente (și, desigur, practicând și un sistem convenabil de izomerizări, vom constata că în cazul saponificării și deshidratării epoxivieronei se ajunge la un compus cu următoarea structură $H_3C-(C\equiv C)_5-CH=CH-COOH$. Concluziile care decurg dintr-o asemenea structură au fost deja enunțate. Este vorba, de fapt, numai despre un nou exemplu și pe care îl socotim a fi, de fapt, unul din cele mai concludente, în acest

caz aparteneţa atât la metabolismul poliacetilenic cât şi la cel acetogeninic fiind deosebit de transparentă. Ceea ce dorim să notăm ca deosebit este importanţa procesului epoxilant în desfăşurarea secvenţei Lynen. Aceasta este calea prin care formarea legăturii triple devine posibilă pe seama celei duble în condiţiile în care s-a pierdut trenul formării directe a legăturii triple imediat după condensare. Asupra caracterului arhaic al acestui metabolism al compuşilor poliacetilenici s-ar putea forma o idee pornind chiar de la modelul extrem de simplu al sintezei lor. Căci nu este nimic mai simplu de imaginat decât condensarea cu o unitate acetil a unui radical acil, urmată de enolizarea grupei carbonilice a acilului şi eliminarea ulterioară a apei între gruparea enolică şi atomul de hidrogen al atomului de carbon vecin. În acest fel apare imediat şi cu multă uşurinţă o legătură triplă chiar lângă o grupare carboxil prin care procesul condensare-enolizare-deshidratare se poate relua imediat. Cu toate acestea, un asemenea proces, care ar fi unul deosebit de simplu, corespunzând unei etape metabolice foarte rudimentare (şi bine apropiate de etapa metabolismului binar), ar mai trebui să fie confirmat şi de apariţia sa la metabolismul unor taxoni suspecţi de o anumită poziţie, ceva mai incipientă în procesul general al evoluţiei (vegetale în cazul de faţă). Credem că o asemenea dovadă constituie existenţa în multe microorganisme (şi de multe ori în fungi) a unor compuşi poliacetilenici. Unul dintre aceştia este această aldehidă acetilenică $H(C{\equiv}C)_3$-$CH{=}CH{=}CHO$, în structura căreia se poate recunoaşte schema metabolică propusă anterior. De asemenea, legătura etilenică ar constitui dovada încheierii procesului, totuşi, cu mijloacele reactivităţii clasice a spirei Lynen. Prezenţa grupei aldehidice ar fi şi ea o dovadă (ca şi a legăturii duble) a condiţiilor de reacţie, de tip reducător. De asemenea, prezenţa grupei aldehidice este o dovadă a aparteneţei compusului la metabolismul spirei Lynen. Cu aceeaşi valoare exemplificativă prezentăm şi compuşii: CH_3-$(C{\equiv}C)_3$-$CH{=}CH$-$COOH$ din Pleurotus ulmaris, CH_3-$(C{\equiv}C)_3$-$CH{=}CH$-CHO din Pleurotus panaeolum şi $H(C{\equiv}C)_2{\cdot}CH{=}C{=}CH$-$CH(OH)$-$CH_2$-$CH_2$-$COOH$ din Porio corticola şi tenuis. Avem convingerea că, prin poziţia taxonomică a biosistemelor producătoare, aceşti ultimi compuşi se constituie în dovezi suficient de convingătoare în favoarea celor susţinute de noi, conform cărora metabolismul acetogeninic, în calitatea lui de bază, a sintezei compuşilor poliacetilenei, constituie prima şi cea mai importantă cale a sintezei combinaţiilor furanice. De fapt, asupra acestui fapt vom reveni printr-un exemplu metabolic ilustrativ al generalităţii tendinţei metabolice pe care o discutăm.

Bibliografie

1. NENIŢESCU, C.D., Chimie organică, II, ediţia VI, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968, p. 899
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti) **44**, 1993, p. 382
3. NEAMŢU, G., Biochimie ecologică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983, p. 132

M. Zamfir

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

SISTEMPLAST '96
ediția a II-a
2-3 mai 1996
BISTRIȚA

În zilele de 2-3 mai 1996 a avut loc la Bistrița cea de a II-a ediție a Simpozionului Internațional "Sistemplast", organizat de S.C. TERAPLAST GP.-SA, Bistrița (societate româno-engleză), și S.C. POLITUB SRL,Bistrița (societate româno-franceză). Tematica simpozionului a fost "Utilizarea țevilor din polietilenă și PVC în sistemele de transport apă și gaz", fiind una dintre cele mai importante manifestări din domeniul prelucrării materialelor plastice.

Au participat peste 200 de specialiști, care își desfășoară activitatea în Ministerul Lucrărilor Publice și Amenajării Teritoriului, în institute de cercetare și proiectare, precum și în institute de învățământ superior. Au participat specialiști în sisteme de instalații din PVC și PE, furnizori de materii prime și materiale, precum și beneficiari ai țevilor din PVC și PE. S-a remarcat participarea unor specialiști de la firme prestigioase ca: SOLVAY, Belgia; GAZ DE FRANCE, Franța; PE Industries, Franța; OLTCHIM, Rm. Vâlcea; C.H. P.M.- Reprezentanța Morton-România, sponsori ai simpozionului, precum și specialiști de la firma SOCOMO SOCOTUB din Franța. Au fost prezenți ziariști, redactori de la TV și de la posturile locale de radio și TV.

Lucrările simpozionului, care au avut loc la Casa Municipală de Cultură, au fost deschise de Emanoil Viciu, Director General al TERAPLAST, Bistrița, care a prezentat importanța acestei manifestări în contextul economic actual și a urat bun venit participanților. În continuare, oficialitățile locale reprezentate prin Ioan Ovidiu Crețu - prefectul județului Bistrița-Năsăud, Mircea David - președintele Consiliului Județean, Bistrița, Marian Toniuc - primarul orașului Bistrița și Francisc Szasz - președintele Camerei de Comerț Bistrița s-au referit, în luările de cuvânt la importanța simpozionului mulțumind firmelor care l-au organizat. S-a arătat, că deși este o perioadă mai dificilă, totuși autoritățile locale fac investiții sociale în extinderea rețelelor de gaz și de apă, iar unul din scopurile acestui simpozion, îl constituie informarea agenților economici asupra noutăților din domeniul materialelor plastice, oferind factorilor de decizie alternativa unor investiții sigure și benefice în sistemul modern de transport apă și gaz prin utilizarea echipamentelor din PVC și PE.

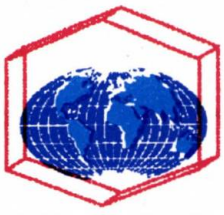
În prima zi au fost expuse următoarele teme: "Strategii de dezvoltare a rețelelor de apă și gaz", Marin Știrbu-MLPAT, Constantin Hoțulete-PROED, București, Nicolae Simescu- ROMGAZ, Mediaș, Geffraye Daniel- GAZ DE FRANCE; "Materii prime și materiale utilizate la fabricarea țevilor din PVC și PE", Patrick Gerard și Van Ingen - SOLVAY, Belgia, Mihaela Iancu - CHPM, Morton, România și Carmen Andrei OLTCHIM Rm. Vâlcea; "Amestecuri de polimeri pe bază de PVC", prof. Mihai Rusu, Universitatea Tehnică, Iași. La sfârșitul zilei s-a vizitat S.C. Teraplast și S.C. Politub. Cu această ocazie participanții au putut să remarce tehnolgiile moderne și gradul înalt de automatizare cu care sunt dotate instalațiile de producție de la cele două societăți, precum și aparatura modernă de dotare a laboratoarelor pentru testarea calității produselor.

A doua zi au fost prezentate lucrări referitoare la: " Sisteme de instalații în PVC și PE", Ioan Ciascai-TERAPLAST, Bistrița și Gheorghe Rădi- POLITUB, Bistrița; "Echipamente și dotări necesare realizării sistemului de instalații", Pascal Zaccure- PE Industries, Franța; "Sisteme de agrementare și certificare a calității", Cezar Rizzoli- ICECON, București. Prezentările din a doua zi a simpozionului s-au încheiat cu demonstrații practice ale firmelor PE Industries și SOCOMO SOCOTUB, Franța.

Prin tematica abordată și discuțiile care au avut loc în cadrul simpozionului s-a demonstrat și întărit faptul că o țară dezvoltată trebuie să dispună de o rețea de transport de apă și gaz performantă calitativ. O astfel de activitate a fost minimalizată mulți ani în România, iar consecințele se pot observa în prezent. De aceea realizarea unui sistem unitar de rețele de transport de apă și gaz devine un imperativ la nivel național. În acest context, scopul simpozionului SISTEMPLAST 96 a fost de a pune în fața specialiștilor și a factorilor de decizie, alternativa unor investiții în materiale, aparatură și echipamente de înaltă performanță. Din modul în care s-au desfășurat lucrările și din discuțiile deosebit de interesante, care au avut loc, considerăm că simpozionul și-a atins scopul pe care și l-a propus, constituind în același timp și o modalitate de schimb de idei și de cunoaștere reciprocă a preocupărilor specialiștilor din acest domeniu de vârf al tehnicii.

Nelia Mihăilă
Doina Barbos

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883



OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

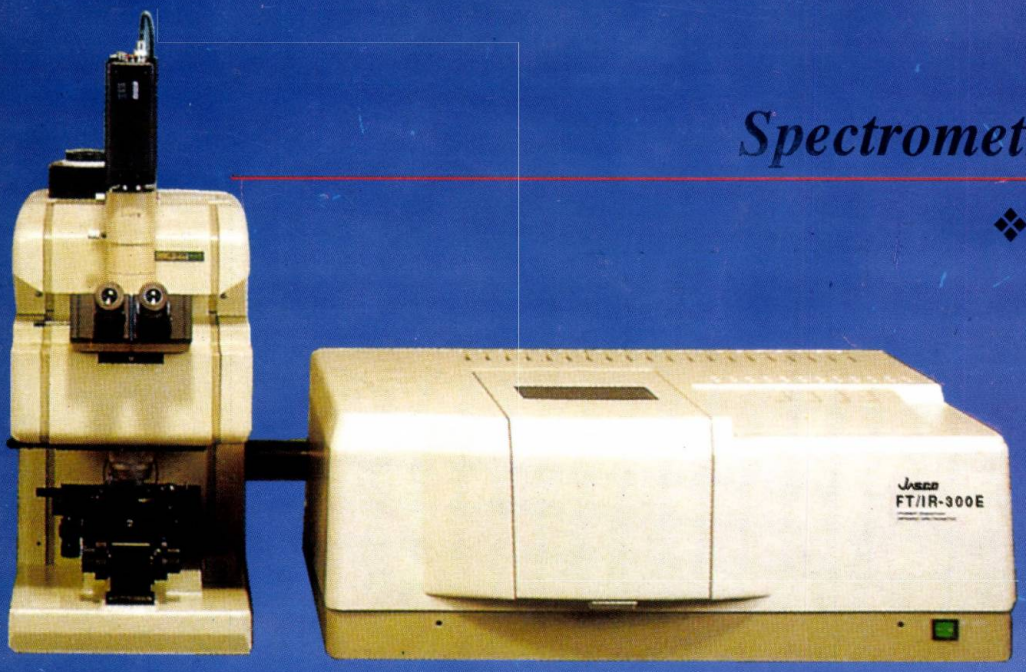
UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEŞTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid şi fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide şi acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutreţuri combinate şi furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume şi fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

JASCO® JApan Spectroscopic COmpany



Spectrometre în infraroşu

- *FT-IR-200/300/500*
- *FT-NIR-800*
- *FT-RAMAN*
- *MICRO FT-IR*

Spectropolarimetre J-715

Polarimetre digitale DIP-1000

Aparate Specializate

Spectrofotometre

- *V-530/550/560 UV-VIS*
- *V-570 UV-VIS-NIR*

Spectrofluorimetre

- *FP-777 • FP-920*

Analizoare de calciu

- *CAF-110 • CAM-230*

Producător:
JASCO International Ltd.
Sennin-cho 2-chome, Hachioji, Tokyo, Japan

Reprezentanţă:
ABL&E Instruments and Accessories
Pf. 547 A 1011 Wien, Austria
Tel: 00-43-1-5862305 • Fax: 00-43-1-5869475

95L407

CHIMINFORM DATA S.A.
E 1446

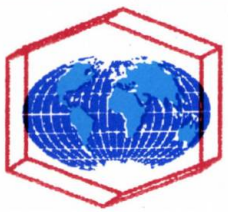
Iunie 1996, vol.47
Chem. Abs.
RCBUAU 47 (6) - 1996
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING-MANAGEMENT

6 '96

FONDATĂ ÎN ANUL 1949



OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

UNITATE DE BAZĂ A CHIMIEI ROMÂNEȘTI, CU PESTE 30 DE ANI DE ACTIVITATE ÎN DOMENIU

* Unic producător în țară pentru 40 de produse într-o gamă de 78 de sortimente
* Valorifică superior clorura de sodiu, etilena și propilena, realizând produse chimice de calitate pentru piața internă și externă (Europa, Asia și Africa)
* Partener de încredere în afaceri cu peste 200 de firme din 54 de țări
* Cooperează cu cele mai mari firme din lume pentru formularea și condiționarea de pesticide

Produce:

- **hidroxid de sodiu (soluție 50%, solid și fulgi)**
- **policlorură de vinil suspensie (PVC-s)**
- **polieteri**
- **tiocoli polisulfidici**
- **oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)**
- **solvenți clorurați (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)**
- **apa oxigenată**
- **produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fungicide, erbicide și acaricide)**
- **produse pentru tratarea semințelor**
- **produse avicole**
- **nutrețuri combinate și furaje concentrate**
- **conserve din carne**
- **conserve din legume și fructe**
- **băuturi răcoritoare**
- **concentrate din fructe**

MINISTERUL INDUSTRIEI

REVISTA DE CHIMIE

București ◆ România

iunie 1996
vol. 47, pag. 497 - 610
Chem. Abs.:
RCBUAU 47 (6) 497 - 610 (1996)
ISSN 0034-7752

6

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

COLEGIUL DE REDACȚIE:
PETRU FILIP (președinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreședinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ȘTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, MIHAI PARASCHIV, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA,

PAUL GH. ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

F. POP și M. PECULEA	501-510	Specificul criogenic
T. LASZLO	511-516	Relații QSAR pentru 1-(2-benzo-tienil)-1-(dialchil-amino)-ciclohexan
I.N. ALBU, ALINA VĂTĂJANU, LUMINIȚA PANAITESCU, DANA SPRIDON, MARIANA CROITORU și C.V. UGLEA	517-523	Sisteme de vectorizare a medicamentelor având la bază materiale anorganice. I. Sinteza și caracterizarea sistemului zeolit-ciclofosfamidă
C. ONISCU, COCA CAȘCAVAL și D. CAȘCAVAL	524-528	Corelația dintre concentrația biomasei - comportare reologică - oxigen dizolvat pentru suspensii de Penicillium chrysogenum
VIORICA MELTZER și RODICA VÎLCU	529-532	Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide. 3. Derivați de la stigmasterol
MARIA ZAHARESCU, R. RUSSU, MĂLINA RĂILEANU, MARIA MIHAIU și ANCA VIȘAN	533-538	Studii de gelifiere în sistemul sol de silice-zeolit
LIGIA STOICA și GABRIELA OPROIU	539-547	Metode neconvenționale de separare a ionilor metalici din sisteme apoase. 1. Separarea Cu(II) prin ultrafiltrare (UF) și flotație cu aer dispersat (DF)
D. RUSU, A.C IOSOF și IOANA IACOMI	548-558	EXSEPG - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază gazoasă
ANCA BĂCĂOANU și R.Z. TUDOSE	559-563	Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită. VI. Umiditatea critică
D. SCUREI și MARIETA OPREA	564-571	Noi sisteme analitice de caracterizare a produselor cosmetice finite. II. Dozarea substanțelor-ecran din emulsiile de plajă, prin spectrofotometrie UV derivată de ordinul I
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU și C. PĂTROESCU	572-579	Studiul interferențelor în determinarea unor impurități metalice în compuși anorganici ai zincului prin ICP-AES
ANGELA PANTEA, A. POP și Ș. DOGARU	580-585	Identificarea cocainei din probele în care se află și alte anestezice locale
ISHRAT REHANA, S. HUSSAIN, M.Z. IQBAL și DIN MOHAMMAD	586-592	Procedeu spectral de studiere a influenței diferiților purtători asupra determinării exacte a siliciului în matrice refractare
RODICA MANDEAL	593-595	Utilizarea strategică a informației. I.
A. DICULESCU	597-600	Prevederi ale Convenției: 2. Regimul substanțelor din Listele 2 și 3 al instalațiilor relevante
		SCURTĂ COMUNICARE
A. MATEESCU, F. HOJBOTĂ și CARMENCITA-DOINA MATEESCU	601-603	Influența acidului fosforic asupra sistemului electrochimic $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ la temperaturi criogenice

• Anunțuri 532, 596, 610 • Biotehnologie 603 • Cronică 516, 538 • Recenzii 592 •

CONTENTS

F. POP, M. PECULEA
Specific Characteristics of Cryogenics 501

T. LASZLO
QSAR Relationship for 1-(2-Benzo-Thienyl)-1-(Dialkyl Amino)-Cyclohexane 511

I.N. ALBU, ALINA VĂTĂJANU, LUMINIŢA PANAITESCU, DANA SPRIDON, MARIANA CROITORU, C.V. UGLEA
Medicines Vectoring Systems Based on Inorganic Materials. I. Synthesis and Characterization of the Zeolite-Cyclophosphamide System 517

C. ONISCU, COCA CAŞCAVAL, D. CAŞCAVAL
Correlation between the Biomass Concentration-Rheological Behaviour-Dissolved Oxygen for Penicillium Chrysogenum Suspensions 524

VIORICA MELTZER, RODICA VÎLCU
Thermodynamic Characterization of Certain Liquid Crystals. 3. Derivatives from Stigmasterol 529

MARIA ZAHARESCU, R. RUSSU, MĂLINA RĂILEANU, MARIA MIHAIU, ANCA VIŞAN
Gelifying Studies in the Silica-Zeolite Sol 533

LIGIA STOICA, GABRIELA OPROIU
Nonconventional Methods for Separating the Metallic Ions from Aqueous Systems. 1. Cu(II) Separation by Ultrafiltration (UF) and Floatation with Dispersed Air (DF) 539

D. RUSU, A.C. IOSOF, IOANA IACOMI
EXSEPG - Expert System for the Synthesis of the General Systems for the Diffusion Separation in Gaseous Phase 548

ANCA BĂCĂOANU, R.Z. TUDOSE
Material Drying by Direct Contact with a Heated Surface. VI. Critical Humidity 559

D. SCUREI, MARIETA OPREA
New Analytical Systems for the Characterization of Finished Cosmetics. II. Sunscreens Dosing in the Sun-Emulsions by the 1-st Order Derived UV Spectrophotometry 564

MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
The Interferences Study in Determining Some Metallic Impurities in Zinc-Organic Compounds by ICP-AES 572

ANGELA PANTEA, A. POP, Ş. DOGARU
Cocaine Identification in Samples Including Other Local Anaesthetics as Well 580

ISHRAT REHANA, S. HUSSAIN, M.Z. IQBAL, DIN MOHAMMAD
Spectral Procedure for Studying the Influence of Various Carriers upon Si-Accurate Determination in Refractory Matrices 586

RODICA MANDEAL
Strategical Use of the Information. I. 593

A. DICULESCU
Convention Provisions: 2. The Regime of Substances in Lists 2 and 3, as well as that of the Relevant Plants

SHORT COMMUNICATION

A. MATEESCU, F. HOJBOTĂ, CARMENCITA-DOINA MATEESCU
Phosphoric Acid Influence upon the $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ Electrochemical System at Criogenic Temperatures 601

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

F. POP, M. PECULEA
Le spécifique criogénique 501

T. LASZLO
Relations QSAR pour 1-(2-benzo-thienyl)-1-(dialquilamino)-cyclohexane 511

I.N. ALBU, ALINA VĂTĂJANU, LUMINIŢA PANAITESCU, DANA SPRIDON, MARIANA CROITORU, C.V. UGLEA
Système de vectorisation des médicaments ayant comme principal élément les matériaux organiques. I. La synthèse et la caractérisation du systéme zéolite-cyclophosphamide 517

C. ONISCU, COCA CAŞCAVAL, D. CAŞCAVAL
La corrélation entre la concentration de la biomasse-le comportement rhéologique-oxygène dissolu pour les suspensions de penicillium chrysogenum 524

VIORICA MELTZER, RODICA VÎLCU
La caractérisation thermodinamique des cristaux liquides. 3. Dérivés de stigmasterol 529

MARIA ZAHARESCU, R. RUSSU, MĂLINA RĂILEANU, MARIA MIHAIU, ANCA VIŞAN
Étude de gélification dans le système sol de silice-zéoles 533

LIGIA STOICA, GABRIELA OPROIU
Méthodes non-conventionelles de séparation des ions métalliques dans les systèmes aqueux. 1. La séparation du Cu(II) par l'ultrafiltration (UF) et par la flottation avec air dispersé (DF) 539
D. RUSU, A.C. IOSOF, IOANA IACOMI
EXSEPG - Système expert pour la synthése des systèmes genéraux de séparation diffusionelle dans la phase gazeuse 548
ANCA BĂCĂOANU, R.Z. TUDOSE
Le séchage des materiaux par contact directe avec une surface échauffée. VI. L'umidité critique 559
D. SCUREI, MARIETA OPREA
Nouveaux systèmes analitiques de caractérisation des produits cosmétiques finis. II. Le dosage des substances-écran dans les émulsions de plage, par spectrophotométrie UV dériveés d'ordre I 564
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
L'étude des interférences dans la détermination des impuretés métalliques dans les composés inorganiques du zinc par ICP-AES 572
ANGELA PANTEA, A. POP, Ş. DOGARU
L'identification de la cocaïne dans les echantillon dans les quelles se trouvent et d'autres anesthésiques locales 580
ISHRAT REHANA, S. HUSSAIN, M.Z. IQBAL, DIN MOHAMMAD
Procédé spectral d'étude de l'influence des porteurs vers la détermination exacte du silice dans les matrices réfractaires 586
RODICA MANDEAL
L'utilisation stratégique de l'information. I. 593
A. DICULESCU
Prévoyances de la Convention: 2. Le régime des substances dans les Listes 2 et 3 et des installations relevants
BREVE COMMUNICATION
A. MATEESCU, F. HOJBOTĂ, CARMENCITA-DOINA MATEESCU 601
L'influence d'acide phosphorique vers le système électrochimique $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ à températures criogéniques

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

F. POP, M. PECULEA
Kryogenisches Spezifikum 501
T. LASZLO
QSAR-Relationen für 1-(2-Benzo-thyenil)-1-(dialkyl-amino)-zyklohexan 511
I.N. ALBU, ALINA VĂTĂJANU, LUMINIŢA PANAITESCU, DANA SPRIDON, MARIANA CROITORU, C.V UGLEA
Vektorisierungssysteme der Arzneimittel auf Grund von anorganischen Stoffen. I. Synthese und Charakterisierung des Systems Zeolith-Zyklophosphamid 517
C. ONISCU, COCA CAŞCAVAL, D. CAŞCAVAL
Korrelation zwischen der Konzentration der Biomasse, dem rheologischen Verhalten und dem gelösten Sauerstoff für Suspensionen von der Penicillium Chrysogenum 524
VIORICA MELTZER, RODICA VÎLCU
Thermodynamische Charakterisierung mancher Flüssigkristalle. 3. Stigmasterolsderivate 529
MARIA ZAHARESCU, R. RUSSU, MĂLINA RĂILEANU, MARIA MIHAIU, ANCA VIŞAN
Gelierungsstudien im System Siliziumdioxyd-Zeolith-Sol 533
LIGIA STOICA, GABRIELA OPROIU
Nichtkonventionelle Methoden zur Abscheidung von Metallionen der wässrigen Systeme. 1. Abscheidung von Cu(II) mittels Ultrafiltration (UF) und Flotation mit disperser Luft (DF) 539
D. RUSU, A.C. IOSOF, IOANA IACOMI
EXSEPG - Expertensystem für die Synthese der allgemeinen Systeme zur Diffusionsabscheidung in der Gasphase 548
ANCA BĂCĂOANU, R.Z. TUDOSE
Trocknung von Materialien durch den unmittelbaren Kontakt mit einer erwärmten Oberfläche. VI. Kritische Feuchtigkeit 559
D. SCUREI, MARIETA OPREA
Neue analytische Systeme zur Charakterisierung der kosmetischen Fertigprodukte. II. Dosierung der sonnenschirmenden Stoffe von Strandemulsionen durch UV-Spektrophotometrie, Ableitung erster Ordnung 564
MARIANA GHINERARU, M. MOLDOVEANU, C. PĂTROESCU
Studium von Interferenzen bei der Bestimmung mancher Metallverunreinigungen in den anorganischen Zinkverbindungen mittels ICP-AES 572
ANGELA PANTEA, A. POP, Ş. DOGARU
Identifizierung von Kokain in den Proben, in welchen sich auch andere örtliche Anästhesika befinden 580

ISHRAT REHANA, S. HUSSAIN, M.Z. IQBAL, DIN MOHAMMAD
Spektralverfahren zum Studieren des Einflusses verschiedener Träger auf die genaue Bestimmung des Siliziums in refraktären Matrizes 586
RODICA MANDEAL
Strategische Verwendung der Information. I. 593
A. DICULESCU
Bestimmungen des Abkommens: 2. Regime der Stoffe der Listen 2 und 3 und der relevanten Anlagen
KURZE MITTEILUNGEN
A. MATEESCU, F. HOJBOTĂ, CARMENCITA-DOINA MATEESCU
Einfluss der Phosphorsäure auf das elektrochemische System $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ bei kryogenischen Temperaturen 601

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. ПОП, М. ПЕКУЛЕА
Криогенная специфика 501
Т. ЛАЗЛО
Соотношения QSAR для лля 1-(2-бензо-тиенил)-1-(лиалкил-амино)-циклокексан 511
И. АЛЬБУ, АЛИНА ВЭТЭЖАНУ, ЛУМИНИЦА ПАНАИТЕСКУ, ДАНА СПРИДОН, МАРИЯНА КРОИТОРУ, С. УГЛЕА
Системы векторизации лекарств на основе неорганических материалов. I. Синтез и характеризование система зеолит-цикло-фосфамид 517
К. ОНИСКУ, КОКА КАШКАВАЛ, Д. КАШКАВАЛ
Взаимоотношение концентрация биомассы-реологическое поведение-растворенный кислород для суспензий penicillium crysogenum 524
ВИОРИКА МЕЛЦЕР, РОДИКА ВЫЛКУ
Термодинамическое характеризование нескольких красителлов. 3. Производние стигмастерола 529
МАРИЯ ЗАХАРЕСКУ, Р. РУССУ, МЭЛИНА РЭИЛЭЕАНУ, МАРИЯ МИХАЮ, АНКА ВИШАН
Изучение желатинирования в системе кремнезёмистая золь-цеолы 533
ЛИДЖИЯ СТОЙКА, ГАБРИЕЛА ОПРОЮ
Неусловные методы выделения металлических ионов в водных системах. 1. Выделения Cu(II) путём ультрафильтрации (UF) и флотации с растворенным воздухом (DF) 539
Д. РУСУ, А. К. ИОССОФ, ЙОАНА ЙАКОМИ
EXSEPG - Экспертная система для синтеза генеральных систем диффузионального выделения в газообразной фазе 548
АНКА БЭКЭОАНУ, Р. ТУДОСЕ
Сушка материлов путём прямого контакта с нагретой поверхностью. VI. Критическая влажность 559
Д. СКУРЕЙ, МАРИЕТА ОПРЕА
Аналитические системы для характеризования косметических продуктов. II. Дозировка вещества-экран из эмульсий, путём спектрофотометрии УФ ордена I 564
МАРИЯНА ГИНЕРАРУ, М. МОЛДОВЕАНУ, К. ПЭТРОЭСКУ
Изучение интерференции и определения нескольких металлических примесей в неорганических соединений цинка путём ICP-AES 572
АНДЖЕЛА ПАНТЕА, А. ПОП, С. ДОГАРУ
Идентификация кокаина в образцов в котором находятся и другие местно-анестезирующие вещества 580
ИСХРАТ РЕХАНА, С. ХУСАЙН, М. ИКБАЛ, ДИН МОХАМАД
Спектральный способ изучения влияния различных носителей на точном определении кремния в огнестойких матрицах 586
РОДИКА МАНДЕАЛ
Стратегическое использование информации. I. 593
А. ДИКУЛЕСКУ
Предвидения соглашения : 2. Режим вещества в списках 2 и 3 и отмечающихся установок
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
А. МАТЕЕСКУ, Ф. ХОЖБОТЭ, КАРМЕНЧИТА-ДОЙНА МАТЕЕСКУ
Влияние фосфорной кислоты на электрохимической системе $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ при криогенных температурах 601

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

FLOAREA POP
MARIUS PECULEA

Specificul criogenic

C.Z.: 621.565.9

The specific characteristics of cryogenics, distinct from those of refrigeration, are discussed. The field of cryogenics and its applications in science and technology are discribed. The importance of cryogenics for the chemical industry is presented, as well as the potential of Romanian research, which is illustrated by examples as the testing equipment of the contact elements for the isotopic distillation of liquid hydrogen.

Criogenia este domeniul din știință și tehnică ce are ca obiect temperaturile joase. Denumirea derivă din limba greacă unde cuvântul "kruos" sau "kryos" înseamnează îngheț și "genos" origine sau creație.

Criogenia propriu-zisă începe cu temperatura de lichefiere a metanului și tinde către temperatura de zero absolut, cu puncte de referință pe sisteme și temperaturi de lichefiere la presiunea normală, conform tabelului 1 [1].

Tabelul 1

Sistem	Temperatura de lichefiere în K
Metan	111,7
Azot	77,36
Hidrogen	20,39
Heliu	4,224

Criogenia este o știință multidisciplinară bazată pe științele fundamentale ale naturii și cu largi posibilități de dezvoltare în inginerie. K. Oshima a imaginat un arbore criogenic care, sistematizat și completat, este prezentat în figura 1, și confirmă afirmația de mai sus [2].

Din schema din figura 1, trei elemente trebuie să rețină atenția: lichefactoarele, energia și securitatea. Lichefierea gazelor stă la baza obținerii temperaturilor joase, lucru care, în unele cazuri, a dus la confundarea celor două noțiuni, ceea ce este inexact. Cu cât temperatura de operare în criogenie este mai joasă, cu atât consumul de energie este mai mare și cu atât atenția asupra soluțiilor adoptate îmbracă aspecte economice.

Gazele lichefiate, datorită stării lor termodinamice, prezintă un grad ridicat de risc. În cazul hidrogenului și al metanului lichid, riscul este considerabil mărit datorită inflamabilității, a gradului de explozie foarte ridicat. Din această cauză concepția instalațiilor, respectarea normelor de tehnica securității și evitarea pericolelor de incendiu și explozie încadrează criogenia într-o clasă specială.

Ing. FLOAREA POP, Institutul de Criogenie și Separări Izotopice, Rm. Vâlcea, acad. MARIUS PECULEA, Academia Română

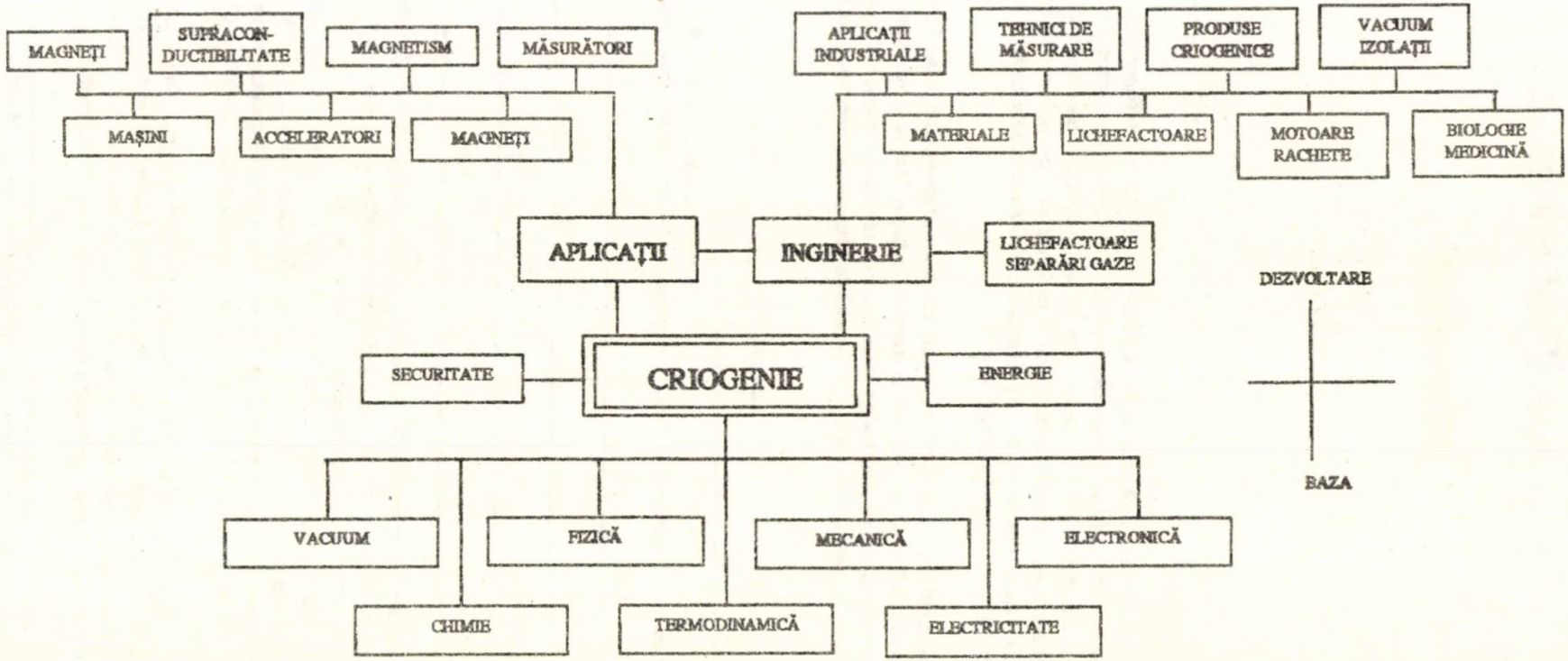


Fig. 1. Arborele criogenic

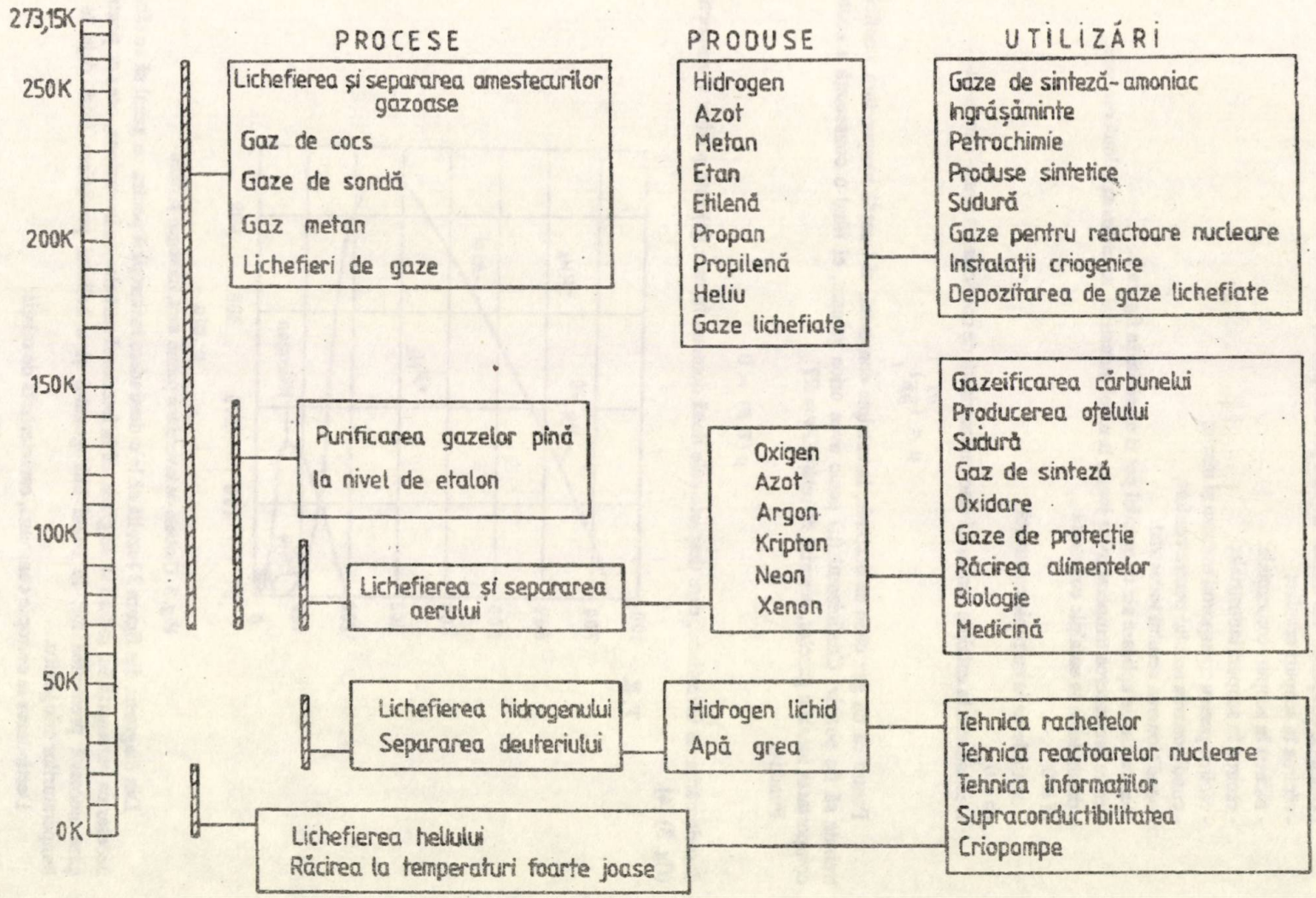


Fig. 2. Domeniul de activitate al criogeniei

Criogenia prezintă unele particularități, care o caracterizează și o diferențiază de tehnica frigului. Acestor particularități le vor corespunde și soluții specifice din punct de vedere tehnologic și constructiv.

Ca exemplificare se prezintă domeniile de aplicare a celor două tehnici: frigul și criogenia.

Domeniile de aplicare ale tehnicii frigului pot fi împărțite, fără o delimitare strictă, în șase categorii [3]:

- răcirea în scopuri casnice;
- răcirea în scopuri comerciale;
- răcirea în scopuri industriale;
- răcirea pentru transportul terestru și marin;
- condiționarea aerului pentru confort;
- condiționarea aerului industrial.

Domeniile de aplicare ale criogeniei pot fi urmărite în figura 2.

Pentru producerea temperaturilor joase, la nivel industrial, se utilizează două procese:

- destinderea la entalpie constantă

$di = 0$;

- destinderea la entropie constantă

$ds = 0$

Destinderea la entalpie constantă este caracterizată de coeficientul Joule-Thomson.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i \tag{1}$$

Pentru ca un gaz când se destinde, la entalpie constantă, să-i scadă temperatura, coeficientul (μ) trebuie să fie pozitiv. Coeficientul (μ) poate avea orice valoare, el fiind o consecință a abaterii de la comportarea ideală a gazelor, descrisă de relația $Pv = RT$.

Funcția:

$$\mu(T, P) = 0 \tag{2}$$

descrie curba de inversiune, care desparte cele două domenii în care (μ) este pozitiv și respectiv negativ (fig. 3) [4].

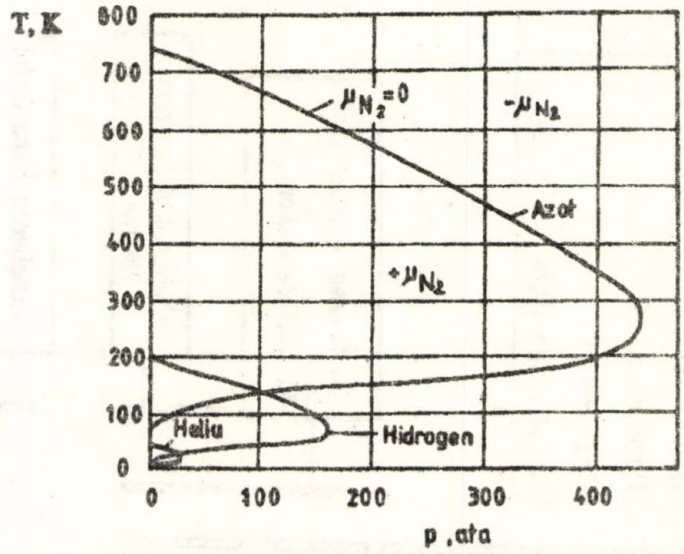


Fig. 3. Curbele de inversiune pentru azot, hidrogen și heliu

Din diagrama din figura 3 rezultă că la o destindere izentropică pentru ca gazul să se răcească, este necesar ca parametrii lui inițiali să se găsească în interiorul curbelor de inversiune, ceea ce pentru anumite gaze necesită prerăcirea lor; în cazul hidrogenului și a heliului prerăcirea intră deja în domeniul temperaturilor criogenice.

Destinderea la entropie constantă, caracterizată de relația:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \frac{v}{R} \tag{3}$$

reprezintă o curbă monotonă în sistemul de coordonate (T,P), raportul v/R fiind totdeauna pozitiv (fig. 4).

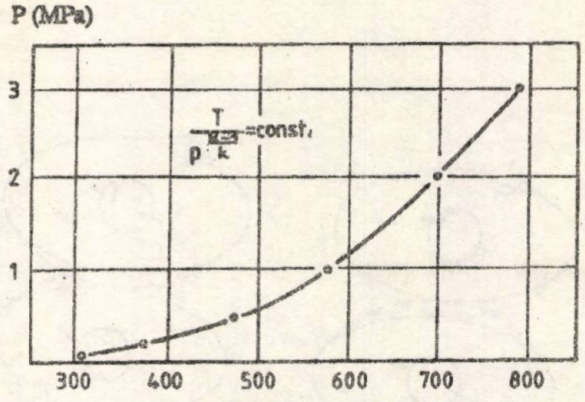


Fig. 4. Variația adiabatei (T, P)

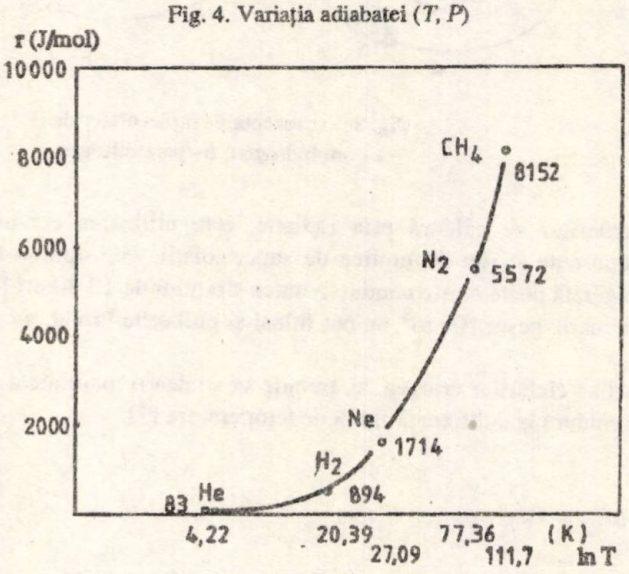


Fig. 5. Variația căldurii de vaporizare - condensare, cu temperatura pentru principalele sisteme criogenice

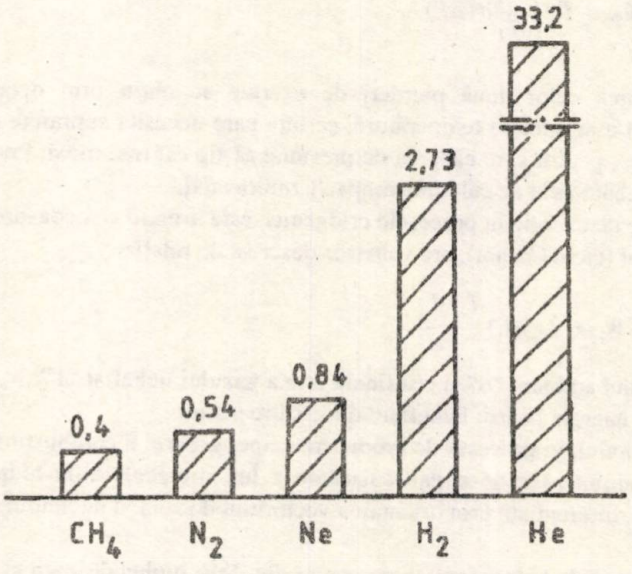


Fig. 6. Cantitatea de lichid evaporat pentru 1 W/zi, pentru principalele sisteme criogenice

Destinderea la entropie constantă nu are limitări și a căpătat astfel un înalt grad de generalizare, prin utilizarea la început a detentoarelor cu piston și în ultima vreme, practic, numai a turbodetentoarelor, care pentru instalațiile de lichefiere a heliului au atins performanța unor turații de 500 000 ture/min și continuă să fie o preocupare principală a constructorilor de echipamente criogenice.

Caracteristic pentru criogenie este și căldura latentă de vaporizare, care este cu atât mai mică, cu cât temperatura de lichefiere este mai scăzută, lucru ce este ilustrat în diagrama din figura 5.

Pentru a fi mai sugestiv, dacă la diagrama din figura 5 se adaugă și graficul din figura 6, care reprezintă cantitatea în litri de lichid evaporat când în sistem se introduce 1W pe timp de 24 h, rezultă importanța care trebuie acordată realizării unei bune izolații termice.

În principal, pierderile de căldură se datorează convecției și radiației. O atenție deosebită trebuie acordată conducției, care are loc prin elementele de susținere și centrare a echipamentelor.

Pierderea de căldură prin convecție se poate aduce la un minim prin instalarea echipamentelor în incinte vidate. Cât privește pierderea de căldură prin radiație, ea reprezintă pierderea majoră și se datorează tendinței de anulare a celui de al doilea termen din relația:

$$q_P = \text{prop}\,(T_2^4 - T_1^4) \qquad (4)$$

respectiv când T_1 tinde la zero, pierderea de căldură prin radiație este proporțională cu puterea a patra a temperaturii, care în cazul de față este cea a mediului ambiant și are o valoare de circa 8.10^9 K.

Soluția adoptată pentru reducerea pierderilor de căldură este cea a ecranelor de radiație. Eficiența utilizării ecranelor de radiație, independente poate fi urmărită în diagrama din figura 7, unde pe ordonată este marcat raportul dintre pierderile de căldură prin radiație în funcție de numărul de ecrane și pierderea de căldură prin radiație fără ecrane [5]. Soluțiile practice se opresc la utilizarea a două, maxim trei ecrane.

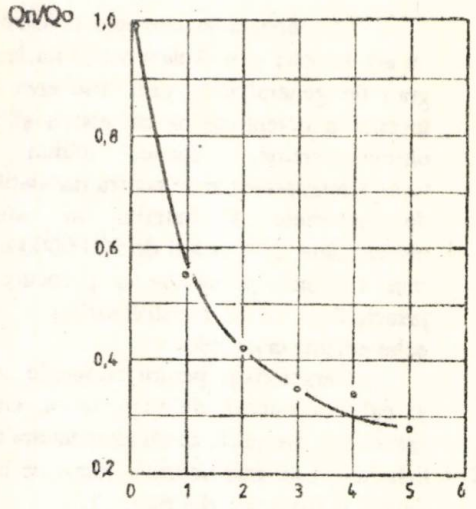


Fig. 7. Efectul ecranelor de radiaţie asupra pierderilor de căldură

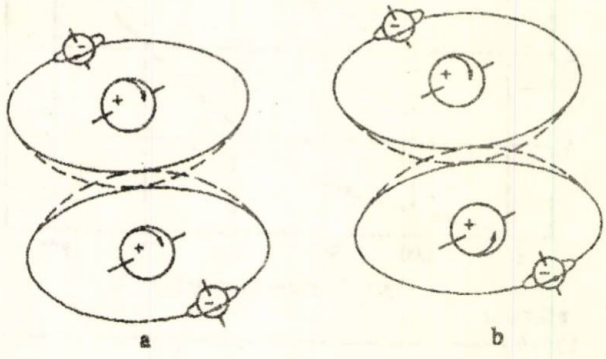


Fig. 8. Reprezentarea moleculelor de : *a* - ortohidrogen; *b* - parahidrogen

O alternativă, pentru reducerea pierderilor de căldură prin radiaţie, este utilizarea ecranelor multistrat. Eficienţa ecranelor multistrat, cunoscute şi sub denumirea de superizolaţii, este optimă la o densitate de 25 straturi/cm. Compactarea exagerată poate creşte conductivitatea stratului de 10-40 ori [6].

La unităţi criogenice de volum foarte mare, peste 100 m^3, se pot folosi şi pulberile în vid, a căror eficienţă este însă mai scăzută.

În afara pierderilor de căldură, la analiza ciclurilor criogenice, trebuie să se dea o mare atenţie la pierderile de exergie datorită transferului de căldură la o diferenţă finită de temperatură [7].

$$\Delta E_Q = T_0 \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \tag{5}$$

şi căderii de presiune în lungul schimbătorului de căldură.

$$\Delta E_P = T_0 \int_0^{\Delta P} \frac{V_1}{T_1} d(\Delta P) \tag{6}$$

Deoarece T_1 tinde către zero, minimizarea celor două pierderi de exergie se obţin prin operarea schimbătoarelor de căldură la diferenţe cât mai mici de temperatură, cerinţă care necesită suprafeţe mari ale schimbătoarelor şi realizări constructive, pentru care căderea de presiune să fie cât mai mică. Practic, aceste două cerinţe sunt rezolvate de schimbătoarele de căldură compacte multicanal.

Preocuparea pentru pierderi minime de exergie în procesele criogenice este urmare şi a consumului specific mare de energie, care în cazul ideal (ciclu Carnot), are valoarea descrisă de relaţia:

$$W_c = (i_o - i_1) \frac{T_o - T_1}{T_1} \tag{7}$$

pentru care starea iniţială o reprezintă mediul ambiant "o" şi cea finală este a gazului lichefiat "1".

Odată cu tinderea lui T_1 către zero, energia pentru lichefiere tinde către infinit.

Interesul pentru lichefierea hidrogenului, în procesul de producere a apei grele şi a combustibilului pentru vehicolele spaţiale, obligă să se amintească de o particularitate a lui: moleculele de hidrogen prezintă două stări - *orto* şi *para* - hidrogen, diferenţiate prin orientarea vectorului de spin al nucleului, cum rezultă din figura 8 [8].

În starea de echilibru în condiţii normale hidrogenul se compune din 25% molecule *para* şi 75% molecule *orto*. La temperatura de lichefiere a hidrogenului, echilibrul celor două stări este de 100% parahidrogen. Conversia *orto* - *para* se realizează cu dezvoltare de căldură (525 J/g) care este mai mare decât cea de lichefiere - vaporizare (447 J/g).

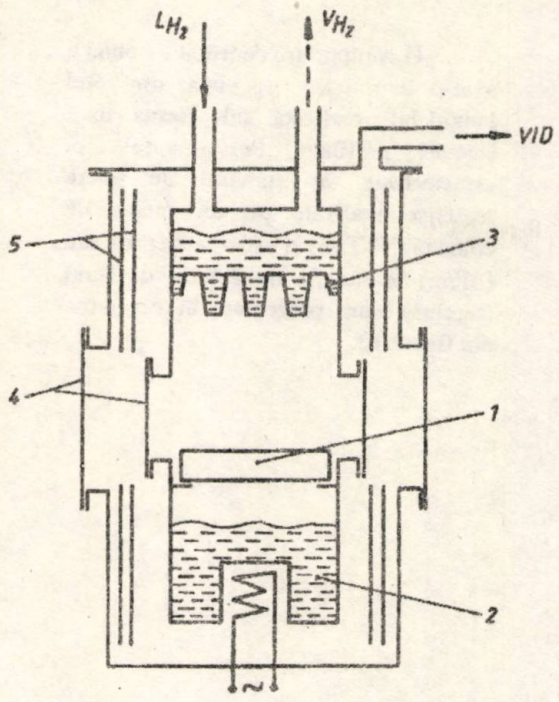


Fig. 9. Schema criostatului pentru testarea comportării elementelor de contact la distilarea izotopică a hidrogenului lichid

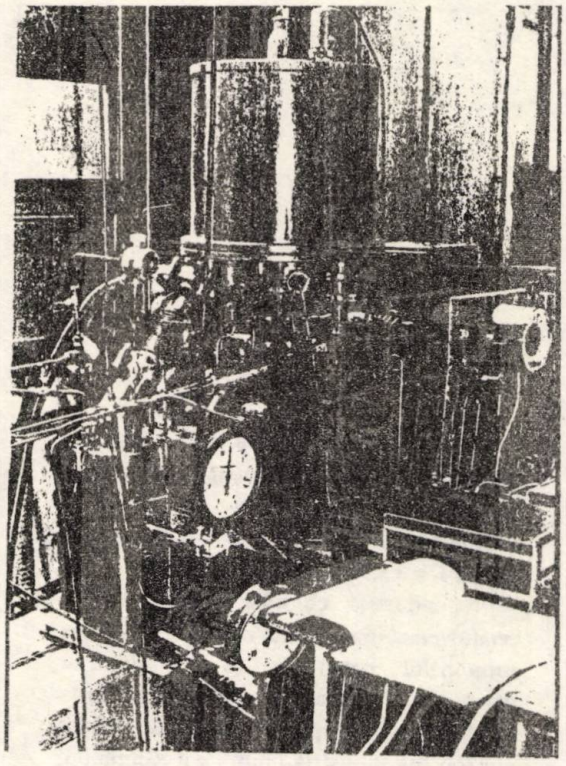


Fig. 10. Instalaţia experimentală

Această comportare a hidrogenului impune pentru asigurarea unei stabilităţi în operare, fie evitarea oricărui material ce poate cataliza reacţia de conversie, cum sunt cele paramagnetice (oxigenul de exemplu), fie catalizareaa voită a reacţiei înainte de lichefiere, atunci când se doreşte stocarea lui pentru un interval de timp mai lung.

În strânsă legătură cu calitatea sistemului care se lichefiază, condiţia unei înalte purităţi a lui este de la sine înţeleasă, deoarece la temperaturile scăzute ale proceselor criogenice, impurităţile din gazul care se urmăreşte a fi lichefiat, sunt în stare solidă şi, ca atare, pot bloca circulaţia din proces.

În continuare se prezintă, cu titlu de exemplificare, un criostat utilizat la determinarea comportării elementelor de contact lichid - vapori, pentru distilarea izotopică a hidrogenului lichid. Criostatul a fost conceput, realizat şi testat în cadrul Institutului de Criogenie şi Separări Izotopice din Râmnicu Vâlcea [9].

Schema criostatului poate fi urmărită în figura 9, în partea lui centrală fiind dispusă coloana în care se montează elementul de contact (1). Pentru realizarea circulaţiei lichid - vapori coloana are un fierbător încălzit electric (2) şi un condensator (3) răcit cu hidrogen, a cărui presiune este inferioară presiunii din interiorul coloanei. Pentru urmărirea vizuală a procesului de pe elementul de contact servesc vizorii (4). Întreaga coloană este introdusă într-o incintă vidată şi este protejată termic prin două ecrane (5) montate concentric.

În figura 10 este prezentat ansamblul instalaţiei experimentale, iar în figura 11 coloana propriu-zisă. În figura 12 poate fi urmărită barbotarea vaporilor prin hidrogenul lichid pe elementul de contact, testat în vederea determinării eficienţei lui în procesul de separare izotopică.

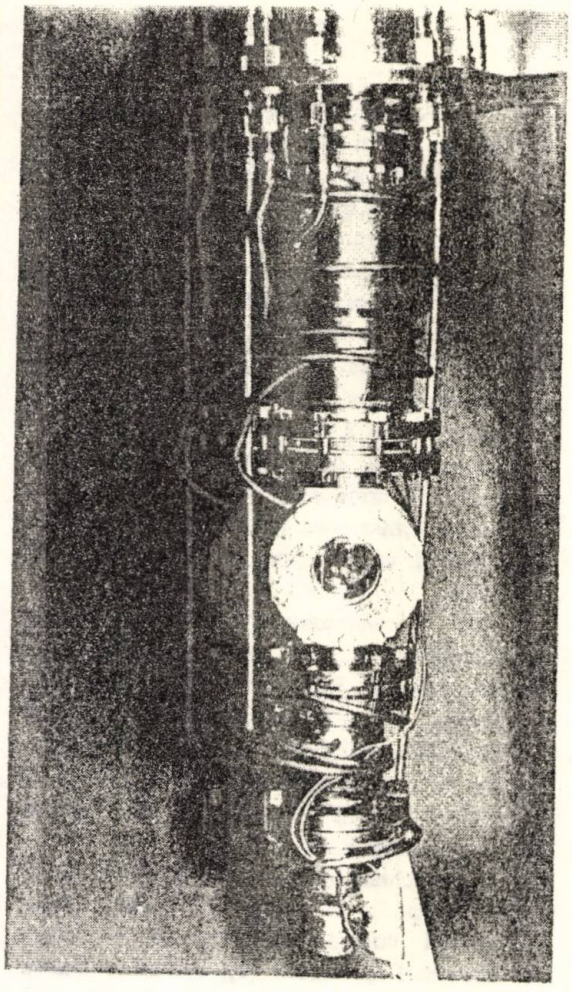


Fig. 11. Vedere a criostatului înainte de montarea în incinta vidată

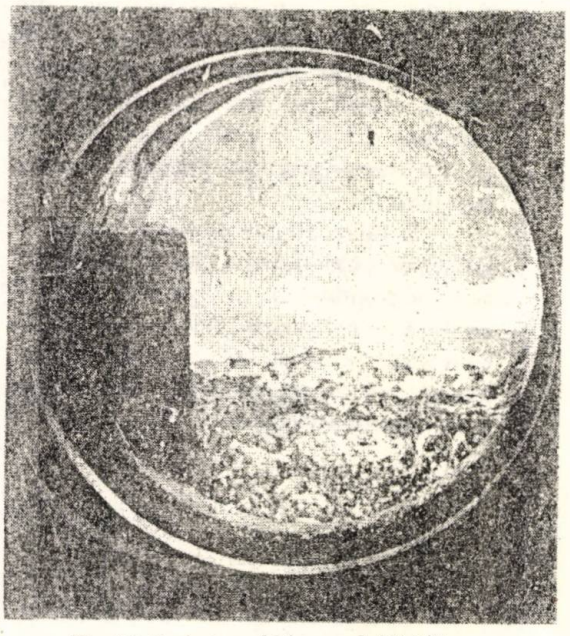


Fig. 12. Barbotarea hidrogenului lichid pe elementul de contact

O comportare deosebit de bună a avut-o umplutura specială din oţel inoxidabil, realizată sub forma unei ţesături profilate. Performanţele ei caracterizate de numărul de talere teoretice realizate pe un metru de coloană (NTT/m) şi căderea de presiune ($\Delta P/m$) în funcţie de debitul de fluid (sarcină), sunt prezentate în diagrama din figura 13.

Pe acelaşi criostat, ca măsură a performanţei lui, s-a reuşit obţinerea şi fotografierea punctului triplu al hidrogenului (fig. 14), caracterizat de starea T = 13,95 K şi P = 7200 Pa.

Industria chimică, după cum se poate vedea din schema din figura 15, este principalul beneficiar al tehnologiilor criogenice. În figura 16 poate fi urmărită dezvoltarea în timp a producţiei de oxigen şi azot, din industria chimică a României, producţie bazată în exclusivitate pe distilarea aerului lichid [1].

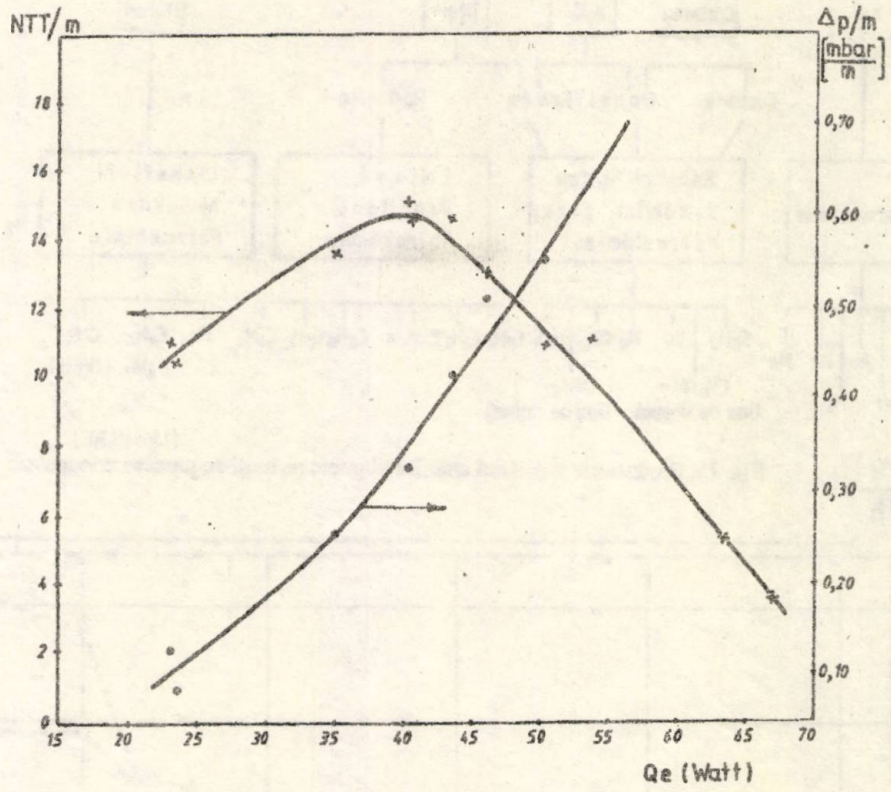


Fig. 13. Performanța umpluturii la distilarea izotopică a hidrogenului lichid
NTT/m - numărul de talere teoretice pe metru;
Δ*P*/*m* - căderea de presiune pe metru de umplutură;
Qe - sarcina electrică a fierbătorului

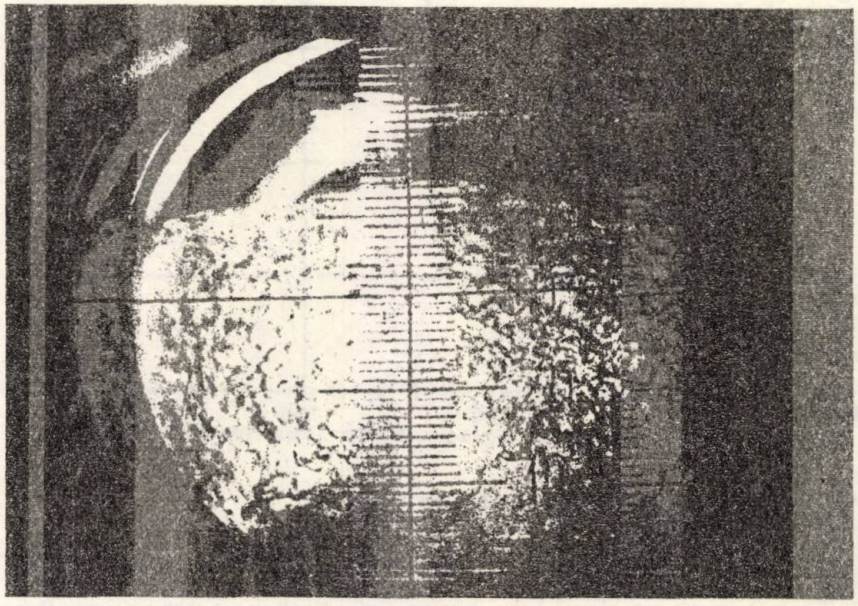


Fig. 14. Punctul triplu al hidrogenului obținut pe un element de contact

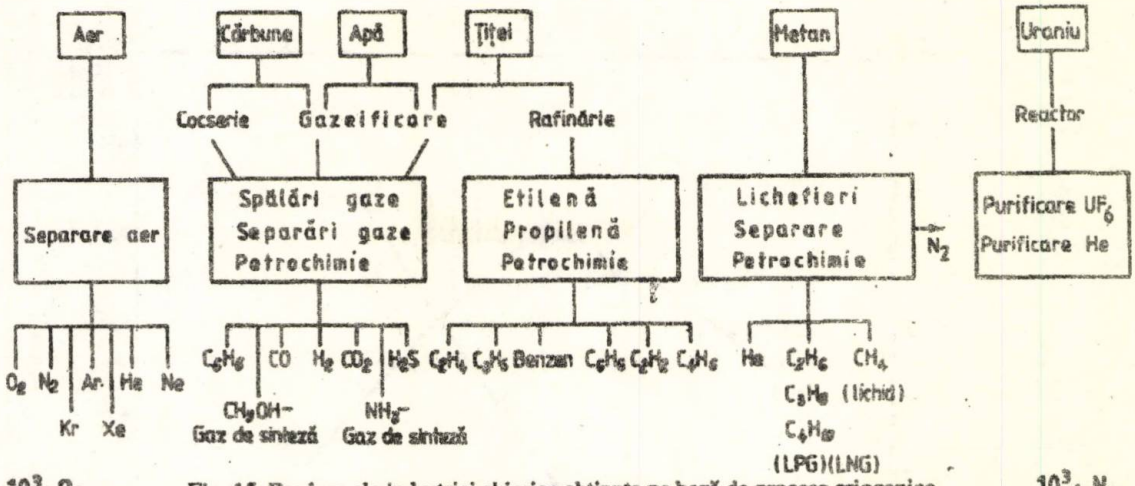


Fig. 15. Produse ale industriei chimice obținute pe bază de procese criogenice

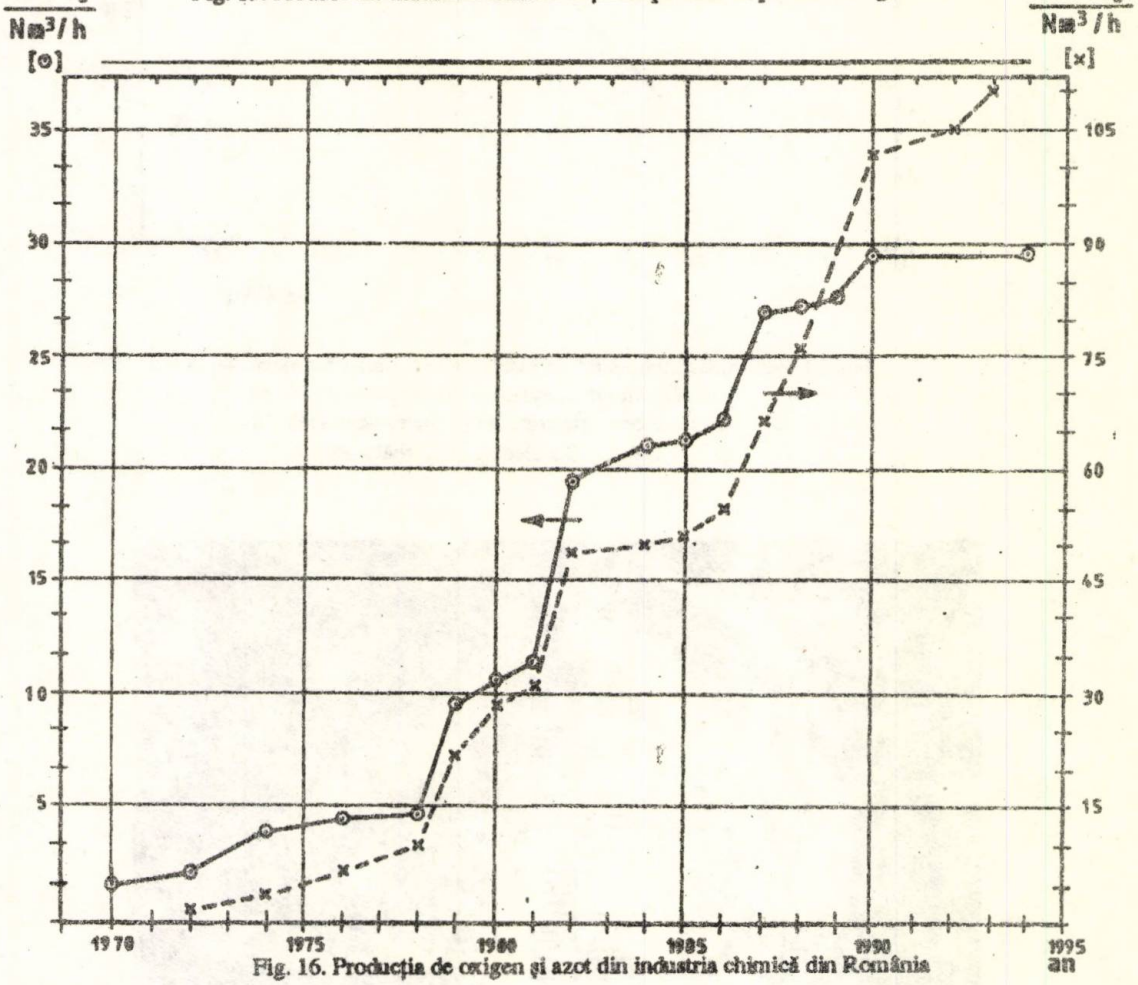


Fig. 16. Producția de oxigen și azot din industria chimică din România

Bibliografie

1. PECULEA, M., Criogenia Academica, anul V, nr. 2, decembrie 1994, p. 10
2. KLIPPING, G., Cryogenics, aprilie 1973, p. 197
3. DOSSAT, R.J., Principles of refrigeration, Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1961
4. STAMATESCU, C., PECULEA, M., RADCENCO, V., PORNEALĂ, S. și BARBU, H., Criogenie tehnică, Ed. Tehnică, București, 1982
5. BOLOGA, E., PECULEA, M. și POPA, S.D., Asupra utilizării ecranelor de radiație la izolații criogenice. Colocviul Național de Criogenie, Crioelectrotehnică și Electronică Aplicată, Craiova, 28-30 mai 1982
6. BEJAN, A., Advanced Engineering Thermodynamics, Ed. J. Wiley, New York, 1988
7. BEJAN, A., Entropy Generation through Heat and Fluid Flow, Ed. J. Wiley, New York, 1982
8. ARKHAROV, A., MARFENINA, I. și MIKULIN, Y., Theory and Design of Cryogenic Systems, Ed. Mir, Moscova, 1981
9. AVRAM, I., CRISTESCU, I., PECULEA, M., POP, F. și SMEUREANU, N., Studii și Cercetări de Fizică, 41 nr. 4, 1989, p. 351

Intrat în redacție: 21 XI 1995

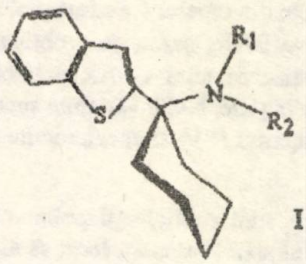
TARKO LASZLO

Relaţii QSAR pentru 1-(2-Benzo-tienil)-1-(dialchil-amino)-ciclohexan

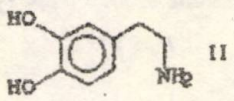
C.Z.: 577.1

A QSAR for some title-amines is presented. The QSAR uses as predictor variable molar refraction, the likeness of electric shapes, Rekker hydrophobicity function, dipole moment and number of carbon atoms of dialkyl amino group.

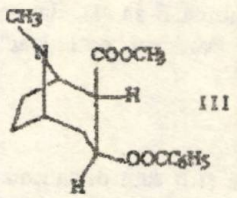
Compuşii din titlu (I) reprezintă o clasă de concurenţi ai dopaminei (II) a căror acţiune se explică prin ocuparea (blocarea) unor situsuri active ale transportorului macromolecular de dopamină. În speranţa găsirii unor antagonişti ai cocainei (III) s-au studiat [1,2] diverşi compuşi chimici identificându-se mai multe situsuri active ale transportorului de dopamină. Există un situs mai sensibil la cocaină, situs notat aici S1, un situs sensibil la acţiunea BTCP (IV), notat aici S2, un situs ce interacţionează preponderent cu fenciclidina (V) etc.



I

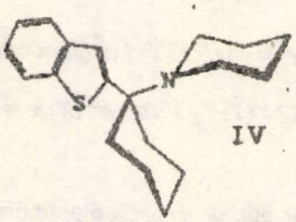


II

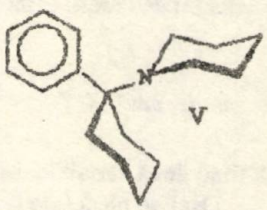


III

În continuare se prezintă încercarea de obţinere a unor relaţii cantitative (QSAR) între activitatea biochimică a unor compuşi de tip I şi diverse variabile a căror valoare este determinată de structura chimică, relaţii QSAR valabile pentru situsul S1, respectiv S2.



IV



V

Metoda utilizată

Forma generală a oricărei relaţii QSAR este:

$$A = A\,(v_1, v_2, \ldots, v_n) \qquad (1)$$

unde A este activitatea biochimică, iar $v_1,\ldots,v_n$ sunt variabile predictor. Aici s-a procedat la o analiză clasică Hansch şi s-au utilizat ca variabile predictor următoarele mărimi fizice:

- refracţia molară *RM*, calculată pentru grupa NR_1R_2 folosind valorile uzuale pentru diferite grupe, în scala $RM_H = 0{,}1$;
- funcţia de hidrofobicitate logP, calculată pentru întreaga moleculă, în sistemul Rekker [3];

Dr. chim. TARKO LASZLO, Academia Română. Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.

- momentul de dipol μ; acesta a fost calculat prin utilizarea programului MOPAC versiunea 6.0 (metoda PM3), program care a permis determinarea, în plus, a geometriei moleculelor şi a sarcinii electrice a atomilor;

- coeficientul CA de asemănare a formelor electrice; după determinarea poziţiei în spaţiu a atomilor şi a sarcinii lor electrice parţiale σ, cu ajutorul programului MOPAC, s-a calculat coeficientul CA cu programul FORME versiunea 7.0 [4-7]. Pentru calcularea lui CA s-au comparat formele (electrice) ale moleculelor cu forma moleculei mai active, atât pentru situsul *S1*, cât şi pentru situsul *S2*. Pentru molecula cea mai activă s-a ales rotametrul cu cea mai mică energie, iar pentru celelalte rotametrul cu geometria cea mai apropiată de cea a moleculei cu activitate maximă. Pentru situsul S1 molecula etalon este cea în care R_1 = H, R_2 = metilciclopropil. Pentru situsul *S2* molecula cea mai activă este cea în care R_1 = H, R_2 = butil. Cu cât forma geometrică, poziţia spaţială a sarcinilor electrice şi mărimea sarcinilor electrice sunt mai apropiate, cu cât coeficientul CA are o valoare mai mare, mai apropiată de unitate:

- numărul n_C al atomilor de carbon din grupa NR_1R_2.

- numărul n_M al atomilor de carbon din cea mai lungă catenă de atomi de carbon existentă în grupa NR_1R_2.

Ca măsură a activităţii biochimice s-au folosit concentraţiile IC_{50} (în nanomoli), care produc o inhibare de 50% a activităţii de transport a dopaminei, concentraţii determinate de cei care au realizat şi sinteza compuşilor de tip I [2]. Activitatea reală A_{real} a fost calculată pentru fiecare compus cu formula uzuală:

$$A_{real} = \log(k / IC_{50}); \text{ aici } k = 2000 \quad (2)$$

Valorile activităţii reale şi ale variabilelor predictor sunt prezentate în tabelul 1.

Datele din tabelul 1 au fost prelucrate statistic cu ajutorul unui program de regresie. Prin utilizarea celor şase variabile, şansa de a obţine un QSAR multilinear de calitate este redusă. În consecinţă s-a încercat obţinerea unui QSAR nelinear prin utilizarea unor noi variabile - combinaţii nelineare ale variabilelor iniţiale. Noile variabile sunt polinoame şi produse ale variabilelor iniţiale.

Polinomul $P(V)$ al unei anumite variabile iniţiale V este:

$$P(V) = c_o + S\ c_i x\ V^i \quad (3)$$

unde $c_o,...,c_i$ sunt coeficienţii polinomului (i = 1,2,...,g), iar g este gradul polinomului. Coeficienţii şi gradul g sunt astfel calculaţi încât să asigure o corelare cât mai bună a valorilor polinomului cu activitate biochimică. S-au calculat polinoame de grad maximum 10.

Produsul "optimizat" P a două variabile iniţiale V_i şi V_j este:

$$P = V_i^a x V_j^b \quad (4)$$

unde a şi b sunt două numere reale în intervalul [-3...+3] astfel alese încât valorile produsului P să se coreleze cât mai bine cu activitatea biochimică.

Ca măsură a corelării unei variabile cu activitatea, dar şi a corelării dintre două variabile, s-a folosit coeficientul de corelare lineară r^2:

$$r^2 = \text{cov}^2(X,Y) / \sigma^2(X) \text{ x } \sigma^2(Y) \quad (5)$$

$$unde\ \ cov^2(X,Y) = [\sum (\bar{X}-X_j)\, x\, (\bar{Y}-Y_j)\,]^2 iar\ \ \sigma^2(X)\, x\ \sigma^2(Y) = \sum (\bar{X}-X_j)^2 x \sum (\bar{Y}-Y_i)^2$$

X, Y fiind două variabile oarecare.

Dacă se pleacă de la n variabile iniţiale se obţin n polinoame şi n x (n-1)/2 produse, deci în total un număr de n x (n+1)/2 noi variabile. Unele dintre aceste noi variabile se corelează puternic între ele, altele se corelează slab (sunt ortogonale). Un anumit QSAR trebuie să utilizeze numai variabile ortogonale. Criteriul de orotgonalitate utilizat aici a fost unul uzual [8]:

$$r^2 < 0{,}4 \quad (6)$$

S-a obţinut un număr mare de seturi de variabile ortogonale, fiecare set fiind utilizat la obţinerea unei relaţii QSAR. Cel mai "bun" QSAR a fost ales folosind drept criteriu de calitate valoarea RMS (root mean square):

$$RMS = [\Sigma\ (A_{calc} - A_{real})2 / n]^{0,5} \quad (7)$$

Valoarea RMS este o măsură a concordantei între valorile calculate şi reale ale activităţii, concordanţă calculată pentru un set de n puncte experimentale (aici n = 18). Cu cât această concordanţă este mai bună cu atât valoarea RMS este mai mică.

Tabelul 1

VALORILE VARIABILELOR PREDICTOR ŞI ALE ACTIVITĂŢII

Nr. crt.	R_1	R_2	RM	log*P*	μ	n_C	n_M	situs *S*1		situs *S*2	
								CA	A_{real}	CA	A_{real}
1	H	Me	0,98	4,660	1,840	1	1	389	870	405	1,297
2	H	Et	1,45	5,179	1,797	2	2	415	1,084	481	1,959
3	H	Pr	1,92	5,698	1,793	3	3	350	1,545	483	2,699
4	H	Bu	2,39	6,217	1,793	4	5	361	1,523	1,000	3,824
5	H	Pe	2,86	6,736	1,787	5	5	390	733	633	1,921
6	H	c-Pr-Me	2,19	5,853	1,961	4	4	1,000	1,939	377	3,301
7	H	c-Bu-Me	2,66	6,372	1,999	5	4	433	1,733	343	2,699
8	H	$(CH_2)_2NH_2$	1,87	3,577	2,541	2	2	306	1,071	292	1,824
9	H	$(CH_2)_2NHCH_3$	2,33	3,884	2,396	3	2	319	1,502	229	2,071
10	H	$(CH_2)_3NH_2$	2,34	4,096	2,417	3	3	358	333	413	1,538
11	H	$(CH_2)_3NHCH_3$	2,80	4,403	2,842	4	3	380	428	400	2,398
12	H	$(CH_2)_4NHCH_3$	3,27	4,992	1,891	5	4	390	785	550	1,602
13	Me	Me	1,43	5,090	1,517	2	1	374	1,377	285	1,870
14	Et	Et	2,36	6,128	1,567	4	2	313	1,678	222	2,222
15	Et	Pr	2,84	6,647	1,471	5	3	318	958	265	2,000
16	Pr	Pr	3,21	7,166	1,458	6	3	329	959	266	1,733
17	Me	Bu	2,84	6,647	1,481	5	4	324	1,094	249	1,979
18	Bu	Bu	4,25	8,204	1,453	8	4	329	714	277	1,208

Rezultate şi discuţii

Pentru situsul S1 (situs "cocaină") s-a obţinut QSAR-ul:

$$A = -0{,}0065 + 1{,}5224 * P1 - 11{,}8651 * P2 - 0{,}1805 * P3 + 0{,}6831 * P(\log P) + 0{,}3955 * P(CA) + 0{,}7455 * P(RM) - 0{,}1125 * P(\mu) + 0{,}1660 * P(n_M) - 0{,}6610 * P(n_C) \quad (8)$$

Produsele care apar în QSAR (8) sunt:

$$P1 = \log P^{-3{,}00} * n_C^{2{,}60} \quad P2 = \log P^{-3{,}00} * n_M^{1{,}60} \quad P3 = 0{,}001 * n_M^{1{,}53} * n_C^{3{,}00}$$

Polinoamele *P*(var), pentru fiecare variabilă var, care apar în QSAR (8), sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

COEFICIENȚII POLINOAMELOR PENTRU QSAR (8)

Variabila	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
log *P*	46,17690	-13,1476	5,33828	2,37934	-0,22389	-0,00448	-0,00052	0,00034	-0,00002	0	0
CA	-49,6514	411,5368	-1087,46	1186,86	-1369,33	1421,45	1066,54	393,112	11,2828	-1982,41	0
RM	-0,811,5	3,83080	-3,17014	1,03127	0,07332	0,00064	-0,4637	-0,00070	0,00358	0,00021	-0,00013
μ	-39,6183	75,44412	-51,5562	15,54526	-1,7592	0	0	0	0	0	0
n_M	-1,35966	3,93363	-1,52503	0,03386	0,03813	0,00224	0,00074	0,00005	0,000004	0,000005	0
n_o	-4,81897	10,8033	-6,56116	1,47578	-0,01734	-0,034	0,00414	-0,00041	0,00002	0,00001	-0,000001

Dintre cele două variabile care apar în QSAR (8) - produse și polinoame - cele care se corelează cel mai bine cu activitatea sunt *P*(log*P*) (r^2 = 0,627) și *P*(CA) (r^2 = 0,404).

Pentru situsul S2 (situs "BTCP") s-a obținut QSAR-ul:

$$A=-0,001+0,03941 * P1+0,5232 * P2-20,3901 * P3-5,5 * P4-0,33922 * P5+0,18093 * P(\log P)+0,57555 * P(CA)-0,2667 * P(\mu)+0,223 * P(n_M)+0,2963 * P(n_C) \quad (9)$$

Produsele care apar în QSAR (9) sunt:

$P1 = RM^{3,00} * n_M 2,84$ $\quad P2 = RM^{3,00} * n_C^{2,18}$ $\quad P3 = \log P^{1,5} * \mu^{-1,52}$

$P4 = \log P^{3,00} * n_C^{2,00}$ $\quad P5 = 0,1 * \mu^{-3,00} * RM^{3,00}$

Polinoamele *P*(var), pentru fiecare variabilă var, care apar în QSAR (9), sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

COEFICIENȚII POLINOAMELOR PENTRU QSAR (9)

Variabila	C_o	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
logP	21,25706	-12,2370	3,85059	-0,9277	0,11717	-0,00037	0,000049	-0,00024	0,00002	0	0
CA	12,74221	-119,896	465,7632	-696,767	111,4366	598,9031	-368,357	0	0	0	0
μ	-0,69836	3,669441	-1,55698	0,119824	0,05871	-0,00911	0	0	0	0	0
n_C	-10,5483	22,82854	-14,2025	3,291374	-0,04785	-0,0744	0,008666	-0,00089	0,000043	0,000022	-0,000002

Dintre cele zece variabile care apar în QSAR (9) - produse și polinoame - cele care se corelează cel mai bine cu activitatea sunt polinoamele *P*(n_C) (r^2 = 0,589), *P*(log*P*) (r^2 = 0,537) și *P*(*CA*) (r^2 = 0,462).

În tabelul 4 sunt prezentate activitățile calculate cu QSAR (8) - pentru situsul *S*1 - și respectiv cu QSAR (9) - pentru situsul *S*2 - pentru cele 18 benzotienil - amine din tabelul 1.

Deși aceasta nu a constituit un criteriu de selecție al relațiilor QSAR s-a calculat și corelarea (corectată după numărul *v* de variabile conținut de QSAR) dintre valorile calculate A_{calc} și cele reale.

A_{real} ale activității, pentru cele n puncte experimentale (n=18). După calcularea, cu formula (5), a valorii necorectate a corelării, valoarea corectată este [9]:

$$r^2_{corectat} = 1 - (n-1) / (n-v) * (1-r^2) \quad (10)$$

Pentru situsul *S*1 $r^2_{corectat}$ = 0,776 (v=9), iar pentru situsul *S*2 $r^2_{corectat}$ = 0,815 (v=10).

Tabelul 4

ACTIVITĂȚILE CALCULATE ȘI REALE ALE AMINELOR ANALIZATE

Nr. crt.	situs S_1		situs S_2	
	A_{calc}	A_{real}	A_{calc}	A_{real}
1	0,911	0,870	1,389	1,297
2	1,261	1,084	2,113	1,959
3	1,589	1,545	2,361	2,699
4	1,262	1,523	3,791	3,824
5	0,623	0,773	2,101	1,921
6	1,724	1,939	3,120	3,301
7	1,620	1,733	2,725	2,699
8	1,193	1,071	1,671	1,824
9	1,266	1,502	1,724	2,071
10	0,512	0,333	1,970	1,538
11	0,422	0,428	2,311	2,398
12	0,785	0,785	1,617	1,602
13	1,265	1,377	1,741	1,870
14	1,789	1,678	2,467	2,222
15	1,305	0,985	2,021	2,000
16	0,936	0,959	1,741	1,733
17	1,167	1,094	2,152	1,979
18	0,763	0,714	1,113	1,208
RMS=	0,153		0,191	

Trebuie precizat că utilizarea, în locul polinoamelor, a altor funcții nelineare ale variabilelor inițiale (exponențiale, parabolice, hiperbolice etc.) a dus la rezultate mai slabe (RMS mai mare). La fel când s-au utilizat produse "simple" (a=1, b=1, formula (4)) în locul celor "optimizate".

Drept criteriu de independență (de ortogonalitate) a două variabile poate fi utilizată corelarea lineară calculată pe baza legii statistice Fisher - Snedecor [10]. În acest caz criteriul de ortogonalitate (formula 6) devine mult mai drastic ($r^2 << 0,4$), seturile de variabile ortogonale vor conține mai puține variabile, iar valoarea *RMS* pentru QSAR-ul obținut în final va fi mai mare.

Nu poate fi exclusă posibilitatea utilizării altor variabile care, adăugate la cele din tabelul 1, să permită calcularea unor QSAR de calitate încă mai bună (cu *RMS* mai mic). Cert este că eliminarea unora dintre variabilele din tabelul 1 duce la relații QSAR de calitate mai slabă. Influența pe care o are asupra calității relațiilor QSAR utilizarea variabilelor n_C și n_M sugerează că lungimea catenelor legate de atomul de azot este la fel de importantă ca forma sau caracterul hidrofob al grupei amino substituite...

Concluzii

1. Analiza clasică Hansch permite, pentru compuşii de tip I, obţinerea de realaţii QSAR de calitate satisfăcătoare.

2. În cazul benzotienil-aminelor de tip I activitatea biochimică de concurenţi ai dopaminei este influenţată preponderent de caracterul hidrofob al moleculei, de forma electrică a moleculei şi de lungimea catenelor de atomi de carbon legate de atomul de azot.

3. Aminele de tip I, în care de atomul de azot sunt legate catene saturate, constituie o categorie distinctă faţă de aminele de acelaşi tip cu catene nesaturate.

Bibliografie

1. HE,X.-S., RAYMON, L.P., MATTSON,M.V., ELDEFRAWI, M.E. şi de COSTA, , B.R., J. Med. Chem., **36**, 1993, p. 1188
2. HE,X.-S., RAYMON, L.P., MATTSON, M.V., ELDEFRAWI, M.E. şi de Costa, B.R., J. Med. Chem., **36**, 1993, p. 4075
3. REKKER, R.F. şi de KORT, H.T., Eur. J. Med. Chem., **14**, nr. 6, 1979, p. 479
4. TARKO, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **45**, nr. 5, 1994, p. 395
5. TARKO, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 2, 1995, p. 113
6. TARKO, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **46**, nr. 5, 1995, p. 413
7. TARKO, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 3, 1996, p. 238
8. MOŢOC, I., Structura moleculelor şi activitatea biologică, Ed. Facla, Timişoara, 1980, p. 11
9. ANDREI, T. şi STANCU, S., Statistica - teorie şi aplicaţii, Ed. ALL, Bucureşti, 1995, p. 285
10. ANDREI, T. şi STANCU, S., Statistica - teorie şi aplicaţii, Ed. ALL, Bucureşti, 1995, p. 174, 310 şi 488

Intrat în redacţie: 21 VII 1995

Cronică

SIMPOZION TEHNIC PRIVIND NOUL FLUX DE BRAZARE PENTRU SUDURA ALUMINIULUI

Bucureşti, 24 aprilie 1996

Solvay Fluor und Derivate Gmbh, Germania, şi Brimex Srl, Departamentul Chimie, România au organizat un simpozion tehnic de prezentare a noului flux de brazare pentru sudura aluminiului, care a avut loc la Bucureşti, Sala Palatului, în ziua de 24 aprilie 1996.

Lucrările simpozionului s-au referit la utilizarea fluxului de brazare pentru aluminiu NOCOLOK. Fluxul de brazare este un nou produs utilizat pentru obţinerea schimbătoarelor de căldură din aluminiu, cum ar fi: radiatoare, condensatoare, evaporatoare etc. Rezistenţa bună la coroziune, conductibilitatea termică înaltă şi prelucrarea uşoară fac din aluminiu un material ideal pentru construcţia schimbătoarelor de căldură.

Comparativ cu fluxurile de brazare clasice pe bază de amestecuri de săruri de clor aditivate cu cantităţi mici de fluoruri, noul flux de brazare, NOCOLOK, este pe bază de fluoroaluminat de potasiu, un produs necoroziv şi nehigroscopic, care brazează cu un aliaj eutectic de Al - Si cu p.t. 575°C.

Lucrările simpozionului au fost deschise de dl. ing. Cristian Mardare de la Brimex Srl, Departamentul Chimie, care după prezentarea firmei, a dat cuvântul specialiştilor de la Solvay Fluor und Derivate Gmbh, domnii T. Horbasz şi B. Janeway, pentru a prezenta noul flux de brazare pentru aluminiu.

Expunerile au fost ilustrate cu diapozitive, filme şi demonstraţii practice. Lucrările simpozionului s-au bucurat de o largă audienţă din partea specialiştilor din domeniu, care au apreciat noul flux de brazare adoptat deja, de unele societăţi comerciale prelucrătoare de aluminiu.

C.-A. Cociaşu

ION N. ALBU
ALINA VĂTĂJANU
LUMINIŢA PANAITESCU
DANA SPRIDON
MARIANA CROITORU
CONSTANTIN V. UGLEA

Sisteme de vectorizare a medicamentelor având la bază materiale anorganice

I. Sinteza şi caracterizarea sistemului zeolit - ciclofosfamidă

C.Z.: 615.5:546

Porous material, of the zeolite - CuX type, were synthesized and then used as support for a classical antitumoural drug - cyclophosphamide (CF) - The new material thus obtained is a physical mixture of both components. The in vivo tests allowed the biochemical and anatomo - pathological evaluation of the antitumoural effect caused by the oral administration of the zeolite - CuX - CF system. The data obtained proved that the zeolite - CuX - CF system antitumoural effect intensity is higher than the one obtained by CF treatment only.

Ideea de a vectoriza medicamentele prin intermediul unor sisteme care, în mod ideal, ar trebui să ignore partea normală a organismului manifestându-se doar în regiunea bolnavă, a fost, pentru cea mai mare parte a acestui secol, doar cu puţin mai credibilă decât existenţa pietrei filozofale. Această situaţie persistă încă şi la începutul celei de-a doua jumătăţi a secolului nostru, chiar dacă Paul Ehrlich ("inter alia", părintele primului model realist al celulei vii), un strălucit chimist, a prevăzut la începutul secolului nostru, posibilitatea formulării unor sisteme capabile să se auto-direcţioneze selectiv numai spre zonele sau organele afectate de boală [1].

Diferite materiale sintetice sau naturale şi, în special polimerii organici, au fost folosite pentru formularea sistemelor de vectorizare a medicamentelor [2]. Materialele anorganice considerate mai puţin biocompatibile au fost de la bun început eliminate din competiţia pentru obţinerea sistemelor de vectorizare a medicamentelor. Cu toate acestea, recent, cărbunele activ [3] şi hidroxiapatita de calciu [4] au fost folosite cu succes ca agenţi de stocare a medicamentelor antitumorale pentru tratamentul local al leziunilor metastazice ale nodulilor limfatici, după extirparea chirurgicală a tumorii principale, respectiv pentru tratamentul tumorilor solide (Dunn osteosarcoma cells). Aceste performanţe au determinat încercarea unui zeolit poros de tip CuX ca suport pentru un medicament antitumoral cunoscut - ciclofosfamida (CF). În ciuda numeroaselor sale efecte secundare (senzaţie de vomă, alopecie, diminuarea spermatogenezei etc.), CF este intens folosită, singură sau întovărăşită de alte medicamente, pentru tratamentul a numeroase afecţiuni maligne.

Scopul acestei lucrări este sinteza şi caracterizarea biochimică a unui nou sistem medicamentos format dintr-un material anorganic poros, zeolitul de tip CuX, în calitate de suport şi CF, ca medicament antitumoral.

Partea experimentală

Prepaparea zeoliţilor NaX şi CuX

O soluţie apoasă de aluminat de sodiu (1 g de Al $(OH)_3$ la 10 ml de soluţie apoasă de NaOH 5%) şi silicat de sodiu (20 g de SiO_2 la 1 l de soluţie apoasă de NaOH 1%) a fost introdusă într-un vas de reacţie prevăzut cu refrigerent. Sub agitare, s-a adăugat trietanolamina (1% în greutate faţă de amestecul de reacţie). Amestecul de reacţie obţinut s-a agitat timp de 4 h la temperatura camerei şi apoi încă 4 h la 97°C. Apoi, amestecul de reacţie a fost filtrat la presiune joasă, precipitatul fiind spălat cu apă. Se obţine pudră

Biol. ION N. ALBU, chim. ALINA VĂTĂJANU, biol. LUMINIŢA PANAITESCU, biol. DANA SPRIDON, fiz. MARIANA CROITORU şi chim. CONSTANTIN V. UGLEA, Institutul de Cercetări Biologice Iaşi

albă cristalină de zeolit - NaX. Caracteristicile fizice ale acestui material sunt: capacitatea de adsorbție de 4,5 mol N/g, suprafața specifică de 807, 12 mp/g (determinată prin metoda BET), iar granulația între 2 și 10 μm. Spectrul IR al compusului zeolit-NaX (fig. 1) conține benzile caracteristice la 1550 cm^{-1} (gruparea -OH), 1140 cm^{-1} (gruparea =Si-O-) și 490 cm^{-1} (gruparea =Al-O-).

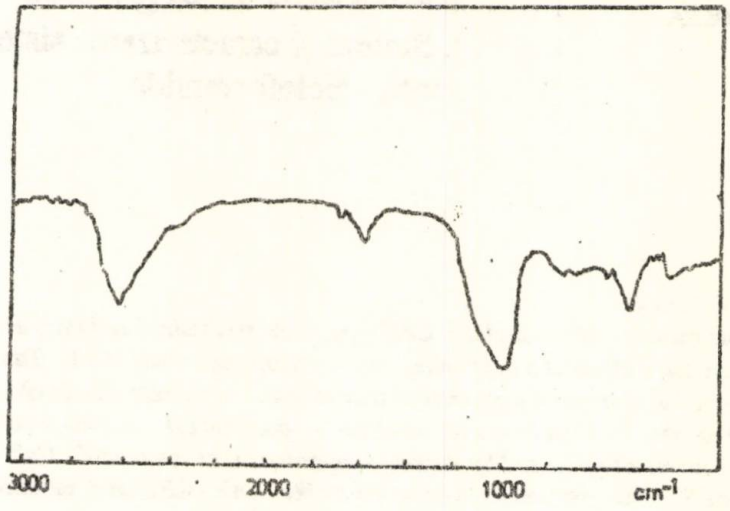


Fig. 1.Spectrul IR al zeolitului -CuX

Zeolitul obținut prin procedeul arătat s-a menținut timp de 4 h la temperatura de 450°C (pentru activare) și apoi a fost tratat cu 200 ml de soluție apoasă de 0,1M de azotat de cupru la temperatura de 24°C, timp de 48 h, în regim static. Între zeolitul-NaX și soluția de azotat de cupru are loc următoarea reacție de schimb ionic:

$$2Na^{+} \longrightarrow Cu^{+2} \qquad (1)$$

Produsul de reacție a fost apoi filtrat, spălat cu apă distilată și uscat la temperatura de 105°C.

Prepararea sistemului zeolit-CuX-CF

O cantitate de 1 g de compus zeolit-CuX activat la 450°C timp de 4h a fost introdusă în 50 ml de soluție apoasă de 0,3% CF. Amestecul obținut se menține în regim static timp de 24 h. Apoi, amestecul este filtrat și uscat în vid. Cantitatea de CF adsorbită pe zeolit-CuX este de 2,2 mg CF/g zeolit-CuX. Reactanții chimici folosiți au fost produse SIGMA.

Testele "IN VIVO"

Activitatea antitumorală a sistemului zeolit-CuX-CF a fost studiată pe un număr de 70 de șobolani Wistar masculi, adulți de 11 săptămâni, sănătoși, fără afecțiuni pulmonare cronice, obținuți de Institutul Oncologic al Academiei Române din București. Înainte de tratament animalele au fost supravegheate timp de două săptămâni. Ele au fost apoi numerotate și împărțite în 7 grupe de câte 10 indivizi fiecare, după cum urmează: grupul de control (animale sănătoase și netratate), grupul I (animale cu tumoare și netratate), grupul II (animale sănătoase și tratate cu CF), grupul III (animale sănătoase și tratate cu sistemul zeolit-CuX-CF), grupul IV (animale cu tumoare și tratate cu CF), grupul V (animale cu tumoare și tratate cu zeolit-CuX) și grupul VI (animale cu tumoare și tratate cu sistemul zeolit-CuX-CF).

Tumoarea solidă (Dunn osteosarcoma cells) s-a obținut prin inocularea subaxială a unei suspensii de celule, conform procedurii propuse de Pollack [5]. Fiecărui grup i-a fost administrată o cantitate de substanță de 1,5 mg/zi/șobolan. În cazul administrării sistemului zeolit-CuX-CF-, cantitatea administrată a fost determinată în funcție de conținutul în CF. Substanțele au fost administrate oral, la o zi după inocularea tumorii, folosind o seringă prevăzută cu un tub gradat, dintr-un plastic semirigid, sau cu un ac scurt rotunjit în capăt, pentru a preveni lezarea esofagului.

Animalele au fost sacrificate prin decapitarea la sfârșitul a două săptămâni de la începutul tratamentului menționat. Excepție au făcut grupurile II și III. În aceste cazuri, cei 10 șobolani au fost decapitați în aceeași zi, dar în diferite momente, adică la o oră înaintea ultimului tratament și apoi după 4, 6, 8, 10 și 14 h de la aplicarea tratamentului. După aceasta s-a aplicat metodologia standard pentru determinarea parametrilor hematologici și anatomo-patologici. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1, 2 și figurile 2-4.

Tabelul 1

INFLUENȚA TRATAMENTULUI ASUPRA PARAMETRILOR HEMATOLOGICI
(VALORI PENTRU SÂNGE TOTAL RECOLTAT DUPĂ 14 ZILE DE LA INOCULAREA TUMORII)

Proba	*WBC*/ml	*RBC*x10^6 /ml
Control	9,130	5,365
Grupul I	11,600	6,872
Grupul II	4,680	6,515
Grupul III	4,880	6,850
Grupul IV	6,120	6,910
Grupul V	13,750	5,437
Grupul VI	5,920	6,310

WBC - celule albe; RBC - celule roșii

Tabelul 2

INFLUENȚA TRATAMENTULUI ASUPRA COMPOZIȚIEI PROTEINELOR SERICE

Proba	Albumine, %	Alfa 1, %	Alfa 2, %	Beta, %	Gamma-globuline, %
Control	28,33	13,68	11,74	27,70	18,54
Grupul I	29,26	13,75	12,27	24,46	20,26
Grupul II	34,14	12,42	15,12	24,25	14,07
Grupul III	26,64	14,78	19,64	17,89	21,08
Grupul IV	40,84	15,20	12,95	16,42	15,58
Grupul V	27,73	12,53	20,04	19,56	20,13
Grupul VI	27,69	11,92	19,41	20,43	20,55

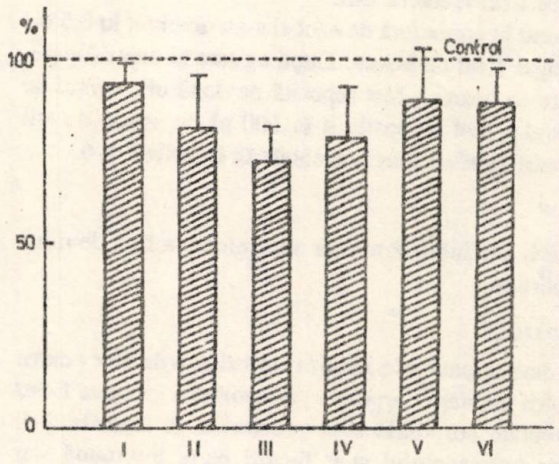


Fig. 2. Greutatea corporală determinată la 14 zile după inocularea tumorii; semnificația cifrelor romane este dată în partea experimentală

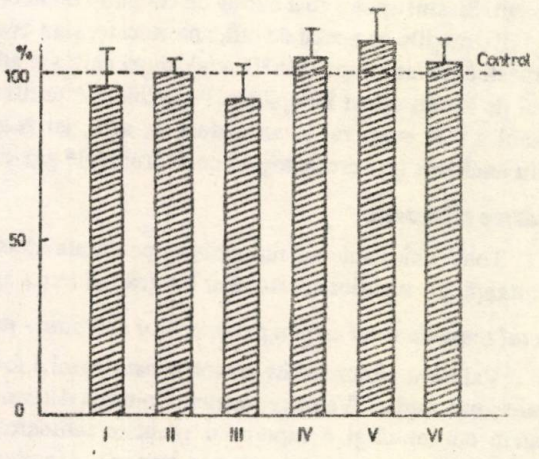


Fig.3. Valoarea raportului greutate ficat/greutate corporală determinată la 14 zile de la inocularea tumorii; semnificația cifrelor romane este dată în partea experimentală

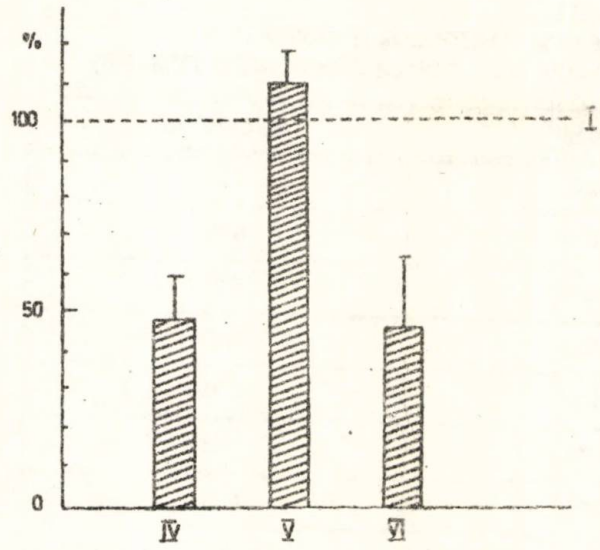


Fig. 4. Valoarea raportului greutate tumoră/greutate corporală determinată la 14 zile de la inocularea tumorii; semnificaţia cifrelor romane este dată în partea experimentală

Probele de sânge au fost recoltate din inimă, prin puncţie cardiacă, pe EDTA. Măsurătorile hematologice au inclus numărarea celulelor albe (WBC) şi roşii (RBC) şi compoziţia proteinelor serice. Pe scurt, numărarea celulelor sanguine s-a realizat cu un contor electronic (Coulter Model ZBI), iar conţinutul de proteine serice s-a determinat prin electroforeză. Sângele pentru analizele serice a fost recoltat prin puncţie cardiacă, în flacoane fără EDTA. Serul a fost separat prin centrifugare la 2000 rpm, timp de 15 min, folosind o centrifugă clinică.

Probele de sânge pentru analizele gaz-cromatografice au fost colectate în tuburi de polietilenă heparinate, cu o oră înainte de tratament şi după 4, 6, 8, 10 şi 14 h de la administrarea CF şi a sistemului zeolit-CuX-CF. Probele de sânge au fost centrifugate în intervalul de o oră după recoltare, iar plasma a fost separată şi conservată la 258°K.

Activitatea macrofagelor a fost determinată folosind culturi celulare de Staphylococcus aureous ATCC 25923 prin metoda propusă de Shortman şi Palmer [6] şi adaptată de Lupusor [7]. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 3.

Analizele gaz-cromatografice

Analiza gaz-cromatografică a plasmei s-a efectuat pe un aparat Packard Becker Model 420, echipat cu un detector selectiv azot-fosfor Model 18-789 A (Hewlett - Packard, Arondale, PA, USA) iar condiţiile de lucru sunt identice cu cele folosite în referinţă [8]: coloana (SCOT)OV-275 (10 x 40 mm id)°, 478 K.

Pentru interpretarea cantitativă a rezultatelor s-a folosit o curbă de calibrare trasată cu ajutorul substanţelor standard (CF, 4-cetociclofosfamidă şi carboxifosfamidă) dizolvate în plasma sanguină în cantităţi cunoscute [9]. Substanţele standard au fost obţinute prin donaţie de la firma ASTRA-Werke, Bielefeld, Germania.

Extracţia probelor de plasmă

La 0,2 ml de plasmă sanguină s-a adăugat 0,1 ml soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 0,6 N şi 1 ml de acetat de etil. După agitare şi centrifugare timp de 5 min, supernatantul a fost transferat într-un alt recipient. Stratul apos a fost extras de cel puţin două ori cu 1 ml acetat de etil.

Extracţiile cu acetat de etil, amestecate, s-au evaporat în atmosfera de azot şi s-au dizolvat în 0,5 ml de amestec metanol-apă (90:10, v/v), după care s-a adăugat 1 ml de hexan. După agitare şi centrifugare, stratul de hexan a fost îndepărtat. Procedura de purificare cu hexan a fost repetată de două ori, stratul de metanol a fost evaporat în atmosfera de azot, iar reziduul a fost reconstituit în 100 µl de acetat de etil pentru analizele gaz-cromatografice. Rezultatele gaz-cromatografice sunt prezentate în figurile 5 şi 6.

Rezultate şi discuţii

Toate animalele au supravieţuit pe durata efectuării studiului. Prezenţa altor efecte a fost de mică importanţă. De menţionat este doar o mică scădere a apetitului.

Efectul tratamentului asupra parametrilor anatomo - patologici

Valoarea parametrilor anatomo-patologici a fost determinată prin analiza statistică a datelor pentru fiecare grup studiat. Valorile rezultate în urma determinării greutăţii corporale , a raportului greutate ficat/ greutate corporală şi a raportului greutate tumoare/greutate corporală sunt prezentate în figurile 2-4. Aceste rezultate arată că existenţa tumorii şi aplicarea tratamentului sunt factori care, împreună sau separat, determină o scădere a greutăţii corporale a şobolanilor (fig. 2).

Este important de menţionat că aplicarea tratamentului pe animale sănătoase induce acelaşi efect, ceea ce permite afirmaţia că tratamentul constituie "per se" un factor stresant, care a dus la diminuarea greutăţii corporale a animalelor.

Valoarea raportului greutate ficat/greutate corporală nu prezintă schimbări semnificative pe durata aplicării tratamentului. În cazul şobolanilor purtători de tumoare, trataţi cu zeolit -CuX s-a constatat o creştere cu 10% a raportului greutate ficat/greutate corporală, comparativ cu grupul de control (fig. 3).

Valoarea raportului greutate tumoare/greutate corporală la grupele I şi IV-VI a permis evaluarea efectului antitumoral al CF şi sistemului zeolit - CuX - CF. Datele obţinute (fig. 4) arată că procesul de proliferare a celulelor tumorale este puternic inhibat de CF şi de sistemul zeolit - CuX - CF. Administrarea zeolitului - CuX intensifică procesul de creştere a tumorii.

Analizele gaz-cromatografice

Prezenţa CF, 4-cetociclofosfamidei şi carboxifosfamidei a fost evaluată gaz-cromatografic şi este prezentată în figurile 5 şi 6. În timpul tratamentului cu CF, concentraţiile CF şi ale metaboliţilor săi în plasa sanguină ating un maxim în intervalul de 8-10 h de la administrare. În afara acestei perioade, valorile concentraţiilor sunt semnificativ reduse. În cazul tratamentului cu sistemul zeolit - CuX - CF, concentraţiile CF şi ale metaboliţilor săi îşi menţin valorile între limitele 100-1000 ng/ml plasmă.

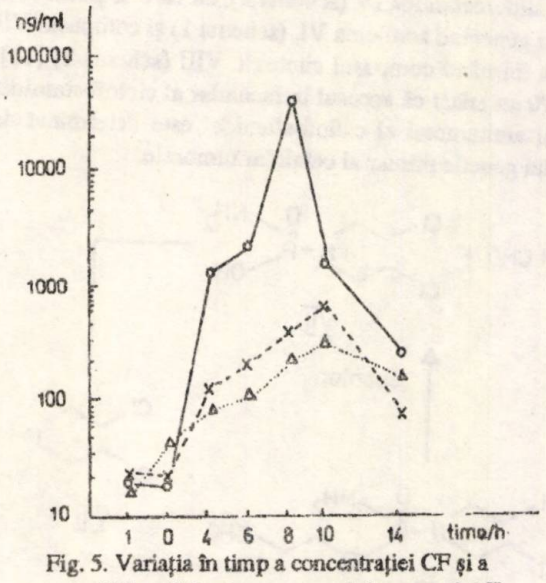


Fig. 5. Variaţia în timp a concentraţiei CF şi a metaboliţilor săi în plasma sanguină a grupului II; CF (-o-), 4-cetociclofosfamida (-x-) şi carboxifosfamida (-Δ-)

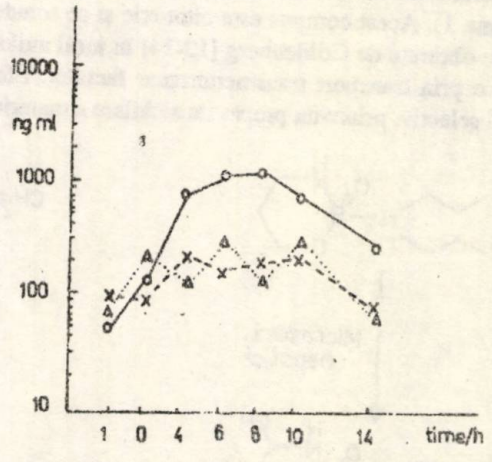


Fig. 6. Variaţia în timp a concentraţiei CF şi a metaboliţilor săi în plasma sanguină a grupului IV; CF (-o-), 4-cetociclofosfamidă (-x-) şi carboxifosfamida (-Δ-)

Tabelul 3

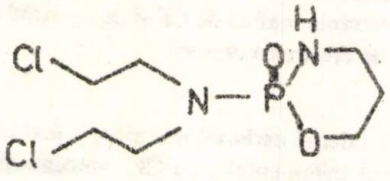
INFLUENŢA TRATAMENTULUI ASUPRA ACTIVITĂŢII MACROFAGELOR

Proba	Activitatea macrofagelor, număr de colonii/cmp
Control	220
Grupul I	200
Grupul II	240
Grupul III	280
Grupul IV	260
Grupul V	290
Grupul VI	280

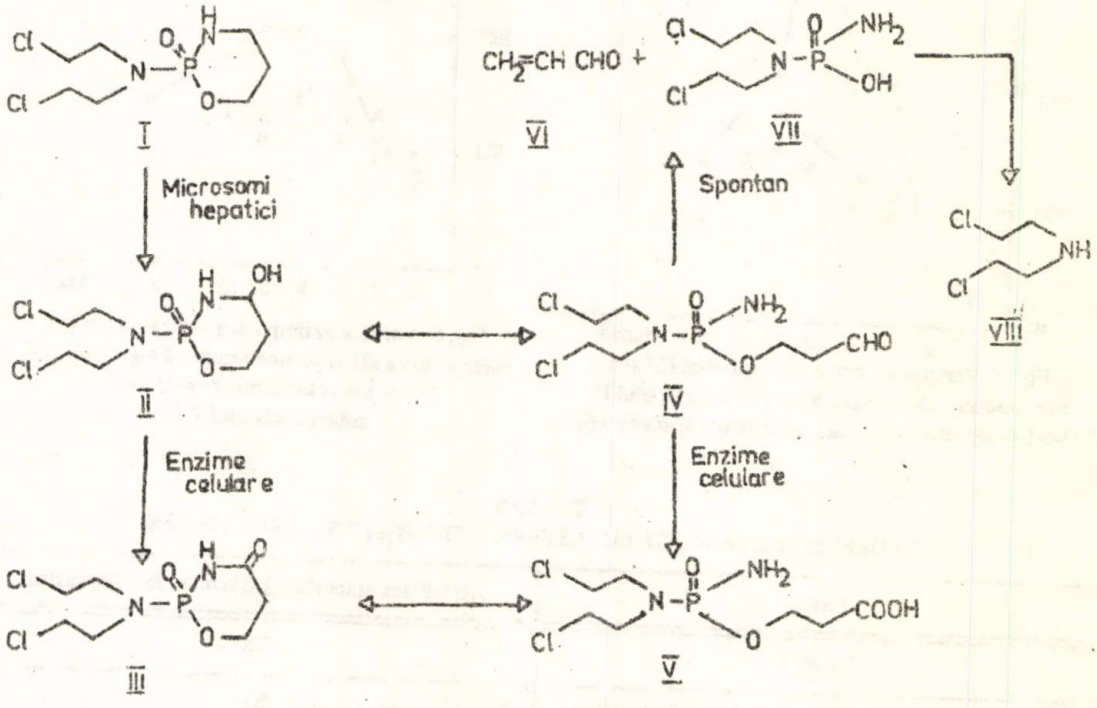
Valorile prezentate în tabelele 1 şi 2 reprezentă mediile pentru fiecare grup format din 10 animale.

Interpretarea rezultatelor experimentale are în vedere evaluarea rolului jucat de cele două componente ale sistemului zeolit - CuX - CF în modificarea parametrilor anatomo-patologici şi hematologici ai animalelor supuse tratamentului.

Ciclofosfamida (denumire sistematică: 2 - bis(2-cloretil) - amino-2-oxo-1,3,2-oxa-azafosforinaza), având structura chimică:



nu acţionează "in vitro" împotriva celulelor tumorale izolate, dar acţionează "in vivo" numai după metabolizare la 4-cetociclofosfamida de către microzomii hepatici [10]. Schema 1 arată transformarea metabolică a CF. Oxidaza hepatică cu funcţiune mixtă produce 4-hidroxiciclofosfamidă ca produs de oxidare iniţială. Compusul II şi tautomerul său cu ciclu deschis, aldofosfamida IV (schema 1), cu care ar putea fi în echilibru, sunt ambii citotoxici. Ei se descompun spontan generând acroleina VI, (schema 1) şi compusul VII (schema 1). Acest compus este citotoxic şi se scindează formând compusul citotoxic VIII (schema 1) [11]. Datele obţinute de Goldenberg [12-14] în jurul anilor '70 au arătat că accesul intracelular al ciclofosfamidei se face prin transport transmembranar facilitat. Efectul antitumoral al ciclofosfamidei este determinat de atacul selectiv, printr-un proces de alchilare a materialului genetic primar al celulelor tumorale.



Schema I. Metabolismul ciclofosfamidei

Zeoliţii sunt materiale macromoleculare cristaline tridimensionale obţinute printr-un proces de policondensare [15]. Aceşti compuşi sunt construiţi din atomi tetraedrici de aluminiu şi siliciu, legaţi prin punţi de oxigen, pentru a da scheletul poros, stabil mecanic şi termic. Scheletul are o încărcătură electrică negativă compensată de cationi care, împreună cu moleculele de apă, ocupă spaţiul liber. Există similarităţi structurale clare între structura poroasă a zeolitului şi cea a structurii terţiare proteice a enzimelor [16].

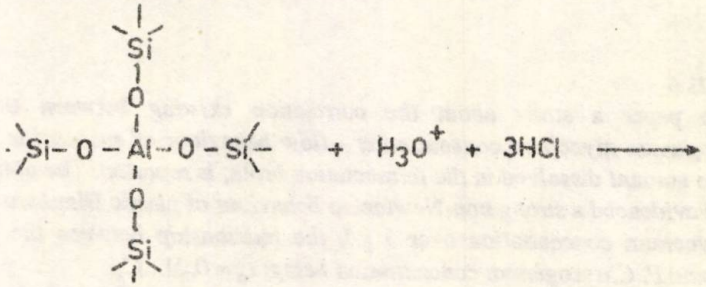
Fiecare atom de aluminiu, într-un schelet zeolitic, necesită o balanţă de sarcină cationică monovalentă, M, şi aceasta împreună cu coordinarea tetraedrică a atomilor de aluminiu şi siliciu duc la formula empirică a zeolitului:

$$M[(AlO_2)\,x\,(SiO)_2y]\;wH_2O$$

în care partea din parantezele pătrate reprezintă compoziţia scheletului.

Pătrunderea pe cale respiratorie sau orală a compușilor anorganici conținând siliciu duce la modificări clinice semnificative, care pot rezulta în grave boli profesionale. Printre altele, acești compuși determină modificări în compoziția proteinelor serice, hiper alfa 2- și gammaglobulinemie și, în unele cazuri, o diminuare a conținutului de albumine [17]. Toate aceste schimbări se regăsesc în datele obținute de autori și prezentate în tabelul 2. Un alt efect specific compușilor, ce conțin siliciu, este distrugerea macrofagelor. Acest efect este determinat de acțiunea rapidă a siliciului asupra unor enzime, constituente ale citoplasmei macrofagelor, un fenomen bazat pe un lanț tipic de procese. Rezultatul final al acestui fenomen este o diminuare a activității macrofagelor, fapt subliniat de datele prezentate în tabelul 3.

Prezența unor efecte specifice compușilor anorganici conținând siliciu presupune pătrunderea zeolitului -CuX în circulația sanguină. Într-adevăr, aceasta este posibilă în condițiile unui *p*H specific tractului digestiv, zeolitul -CuX suferind un proces de degradare. Acest proces este reliefat de extracția atomilor de aluminiu din rețea, prin următoarele reacții:



III

Produșii cu conținut de siliciu rezultați în urma unor procese degradative ale zeolitului CuX pot fi asimilați în circuitul sanguin prin transcitoza [18].

Concentrațiile CF și ale metaboliților săi în sânge sunt diminuate în cazul administrării sistemului zeolit-CuX-CF. Probabil, eliberarea CF din sistemul tridimensional al zeolitului este întârziată de unele interacțiuni intermoleculare. Rezultatul acestui proces este menținerea permanentă a CF în sânge, concentrația sa variind între limitele 100-1000 ng/ml sânge. Acest efect de retenție și diminuare a concentrațiilor CF și metaboliților săi în sânge nu afectează intensitatea efectului antitumoral al CF. Aceste date determină să se considere că administrarea orală a CF sub forma sistemului zeolit -CuX-CF este avantajoasă, în special în cazurile în care se cere un tratament îndelungat.

Bibliografie

1. EHRLICH, P., Collected Studies on Immunology, **2**, nr.42, 1906; ARSHADY, J., Bioact.Comp. Polymers, **5**, nr.2, 1990, p. 315
2. OTTEMBRITE, R.M., Biologically Active Polymers, DUNN, R.L. și OTTEMBRITTE, R.M., Ed. ACS Symposium Series, nr.469, 1990, p. 3
3. ITO, K., KIRIYAMA, K., WATANABE, T., YAMAUKI, M., AKIYAMA, K., KONDIN, K. și TAKAGI, H., ASAIO Trans., **36**, nr. 1, 1990, p. 199
4. SHINTO, Y., UCHIDA, A., ARAKI, N. și ONO, K., Gan To Kagaku Ryoho, **18**, nr.2, 1991, p. 221; Cf., Cancergram, CB **20**, nr.21, 1991
5. POLLACK, W.A. și FIDLER, J.J., JNCI, **69**, nr. 1, 1982, p. 137
6. SHORTMAN, K. și PALMER, J., Cell Immunol., **2**, nr. 3, 1971, p. 399
7. LUPUȘOR, A., comunicare personală
8. VAN DEN BOSCH, N., DRIESSEN, A., EMONDS, A., VAN OOSTEROM, A.T., TIMMERMAN, P.J.A., DE VOS, D. și SLEE, P.H., Methods, Find. Exp. Clin. Pharmacol., **3**, nr. 3, 1981, p. 377
9. DE BRUIJN, E.A., LECLERCQ, P.A. și TJADEN, U.R., J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Commun., **9**, nr. 1, 1986, p. 89
10. HIRANO, T., KLESSE, W. și RINGSDORF, H., Makromol. Chem., **180**, nr. 7, 1979, p. 1125
11. COLVIN, M., BRUNDETT, R.B., KAN, M.N., JARDINS, I. și FENSELAN, C., Cancer. Res., **36**, nr. 7, 1976, p. 1121
12. GOLDENBERG, G.J., VANSTONE, C.L., ISRAELS, L.G., DEREK, I. și BIHLER, J., Cancer. Res., **30**, nr. 9, 1970, p. 2285
13. GOLDENBERG, G.J., VANSTONE, C.V. și BIHLER, J., Science, **172**, nr. 8, 1971, p. 1148
14. GOLDENBERG, G.J., LAND, H.B. și CORMACK, D.V., Cancer. Res., **34**, nr. 12, 1974, p. 3274
15. BARRER, P.M. și KERR, B.T., Trans. Faraday Soc., **55**, nr. 9, 1959, p. 1915
16. MITCHELL, P.C.H., Chem. & Ind., 1991, p. 309
17. PILAT, I. și GAVRILESCU, N., Boli profesionale, Ed. Medicală, București, 1968
18. WAI-CHIANG SHEN, JIANSHENG WAN și OTTEMBRITE, R.M., Polymeric Drug Delivery Systems, DUNN, R.L. și OTTEMBRITTE, R.L., Ed., ACS Symposium Series, **469**, 1991, p. 117

Intrat în redacție: 8 VIII 1994

CORNELIU ONISCU
COCA CAŞCAVAL
DAN CAŞCAVAL

Corelaţia dintre concentraţia biomasei - comportare reologică - oxigen dizolvat pentru suspensii de Penicillium Chrysogenum

C.Z.: 573.6

In the paper a study about the correlation existing between the P. Chrysogenum mycelium concentration - flow behaviour of suspension - the oxygen amount dissolved in the fermentation broth, is reported. The obtained results evidenced a strong non-Newtonian behaviour of plastic Bingham type, for mycelium concentration over 5 g/l, the relationship between the yield stress and P. Chrysogenum concentration being: $t_o = 0{,}21 \cdot C_x$
The influence of the temperature on the apparent viscosity was studied too.

O problemă majoră cu care se confruntă procesele biotehnologice este reducerea eficienţei transferului de masă şi de căldură în timpul fermentaţiei, odată cu acumularea de biomasă. Creşterea concentraţiei masei celulare a microorganismului cultivat determină o mărire semnificativă a viscozităţii mediului de cultură, uneori cu modificarea comportării reologice a acestuia. Agitarea şi aerarea unor astfel de lichide, la parametrii optimi, este deosebit de dificilă, rezultatul fiind reducerea performanţelor procesului de fermentaţie, sau modificarea condiţiilor de operare a bioreactorului respectiv.

Scopul lucrării este de a studia corelaţia existentă între acumularea masei celulare de Penicillium Chrysogenum şi comportarea reologică a suspensiilor de P. Chrysogenum, precum şi de a reda variaţia cantităţii de oxigen dizolvat în mediul de cultură odată cu creşterea cantităţii de biomasă. Deoarece componenţii mediului de cultură (substraturi, elemente esenţiale etc.) nu depăşesc concentraţia de circa 10-15 g/l, efectul lor asupra reologiei lichidului este nesemnificativ, comparativ cu influenţa concentraţiei masei celulare.

Partea experimentală

În această lucrare s-a urmărit stabilirea comportării reologice a suspensiilor de P. Chrysogenum, pentru diferite concentraţii ale biomasei, concentraţii corespunzătoare diferitelor momente din timpul procesului de fermentaţie pentru obţinerea penicilinei G. Determinarea comportării reologice şi a mărimilor care intervin în ecuaţia reologică a suspensiei s-au realizat cu un viscozimetru Ostwald, cu raza capilarei de 1mm, lungimea capilarei de 95 mm şi volumul de 3,25 ml. Pentru calcule s-a utilizat metoda propusă de Whorlow, specifică acestui tip de viscozimetru, metodă care se bazează pe ecuaţia [1].

$$\frac{V}{t\pi r^3} = \frac{1}{\tau_p^3} \int_0^{\tau_p} \tau^2 \cdot \dot{\Upsilon} \cdot d\tau$$

iar tensiunea de forfecare la perete, τ_p, s-a determinat cu realaţia [1].:

$$\tau_p = \frac{\Delta_p \cdot r}{2l} = \frac{\rho \cdot g \cdot \Delta h \cdot r}{2l}$$

Prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, ing. DAN CAŞCAVAL, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială; ing: COCA CAŞCAVAL, S.C. Antibiotice Iaşi

Viteza de forfecare, $\dot{\gamma}$, este o funcţie de tensiune de forfecare, τ, funcţie specifică fiecărui tip de curgere. Prin înlocuirea lui γ funcţie de τ şi rezolvarea integralei se obţine o ecuaţie a unei drepte, iar din reprezentarea $\frac{V}{t\pi r^3} = f(\tau_p)$, sau $\ln\left(\frac{V}{t\pi r^3}\right) = f(\ln\tau_p)$, se poate caracteriza lichidul respectiv.

Valori diferite pentru τ_p au fost obţinute prin modificarea diferenţei între nivelul lichidului în cele două ramuri ale viscozimetrului, Δh. S-a lucrat la temperatura de 20°C.

Variaţia cantităţii de oxigen solvit în mediul de cultură s-a urmărit în timpul fermentaţiei industriale a P. Chrysogenum, pentru obţinerea penicilinei G, fiind calculată ca raport între cantitatea de oxigen dizolvat la un moment dat şi cantitatea de oxigen dizolvată în absenţa biomasei. Determinările au fost efectuate cu un electrod tip Ingold, într-un bioreactor cu un volum al mediului de cultură de 30 m^3, utilizând un agitator multiplu cu 3 turbine, cu 3, 3 şi 6 palete, având turaţia de 110 rot/min. Debitul de aer barbotat a fost de 1 l/m^3 . min.

Influenţa temperaturii asupra viscozităţii suspensiei de P. Chrysogenum, la diferite concentraţii ale masei celulare, s-a studiat cu un viscozimetru Höppler termostatat. Pentru aceasta s-a considerat ecuaţia generală, care redă variaţia viscozităţii cu temperatura, pentru culturi de fungi, ecuaţie de tip Arrhenius [1,2].

$$\eta_r = A \cdot e^{\frac{Ea}{RT}}$$

Prin logaritmare şi reprezentarea $\ln\eta = f(1/T)$ se obţine o dreaptă cu panta Ea/R şi intersecţia cu ordonata $\ln A$. Domeniul de temperaturi între care s-a efectuat studiul a fost între 20 şi 60°C.

Domeniul de concentraţii ale biomasei de P. Chrysogenum a fost cuprins între 5,0 şi 17,0 g substanţă uscată/l, corespunzător unei durate a procesului de fermentaţie de 5-30 h.

Rezultate şi discuţii

Pentru stabilirea comportării reologice a suspensiei de P. Chrysogenum s-au utilizat următoarele concentraţii ale biomasei: 5, 7, 10, 12, 14, 17 g/l. Pentru fiecare dintre acestea s-a reprezentat variaţia $\frac{V}{t\pi r^3} = f(\tau_p)$, şi $\ln\left(\frac{V}{t\pi r^3}\right) = f(\ln\tau_p)$. Modificând valoarea lui Δh s-a modificat şi timpul de curgere a suspensiei prin capilară, t, şi, implicit raportul $\frac{V}{t\pi r^3}$. Dreptele obţinute sunt redate în figura 1.

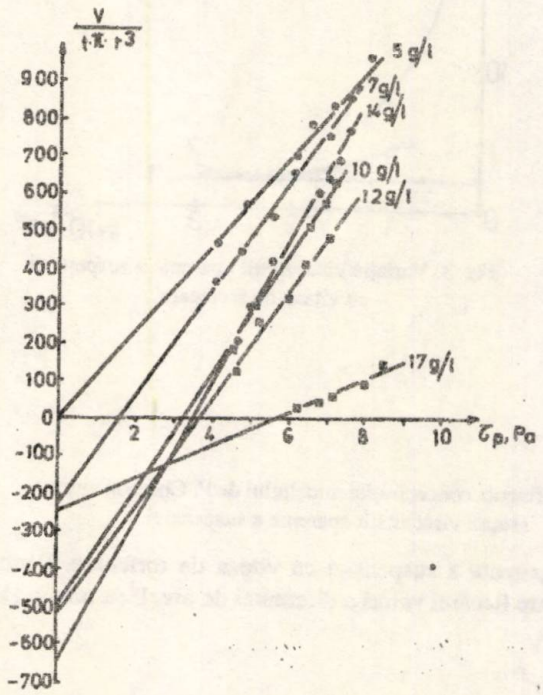


Fig. 1. Stabilirea grafică a tipului de comportare reologică a suspensiei de P. Chrysogenum.

Rezultatele au sugerat că până la o concentraţie de 5 g/l biomasă de P. Chrysogenum, deşi are loc creşterea viscozităţii lichidului de peste 2 ori, comportarea reologică rămâne newtoniană. Peste această concentraţie comportarea devine de tip plastic Bingham, accentuându-se pe măsura creşterii concentraţiei.

Rezultatul obţinut este confirmat de alte studii anterioare efectuate pe culturi de fungi, care au indicat o comportare a acestora tip plastic Bingham, sau tip fluid Casson [1-4]. Prin reprezentarea $\ln\left(\frac{V}{t\pi r^3}\right) = f(\ln\tau_p)$, specifică fluidelor pseudoplastice, punctele obţinute nu au constituit dreapta caracteristică acestui tip de curgere.

Astfel, pentru fiecare concentraţie a biomasei s-a stabilit o ecuaţie care redă curgerea, ştiind faptul că panta dreptelor reprezintă $1/(4k)$, iar intersecţia cu ordonata $\tau_0/(3k)$ [1]:

C_x = 5 g/l	$\tau = 2{,}140$	$. \dot{\gamma}$
C_x = 7 g/l	$\tau = 1{,}230$	$+ 1{,}75 . 10^{-3} . \dot{\gamma}$
C_x = 10 g/l	$\tau = 2{,}400$	$+ 1{,}70 . 10^{-3} . \dot{\gamma}$
C_x = 12 g/l	$\tau = 2{,}550$	$+ 1{,}65 . 10^{-3} . \dot{\gamma}$
C_x = 14 g/l	$\tau = 2{,}650$	$+ 1{,}36 . 10^{-3} . \dot{\gamma}$
C_x = 17 g/l	$\tau = 3{,}600$	$+ 5{,}00 . 10^{-3} . \dot{\gamma}$

Se poate constata că odată cu creşterea concentraţiei masei celulare de P. Chrysogenum se accentuează caracterul nenewtonian al curgerii suspensiei, respectiv comportarea reologică de tip plastic Bingham, fapt dovedit de creşterea valorii pragului de tensiune, τ_0, care trebuie depăşit pentru ca lichidul să curgă. Trecerea de la curgerea ideală (newtoniană) la cea reală (plastic Bingham) s-a produs la o concentraţie a miceliului, care corespunde scurgerii a 10 h de la începutul procesului de fermentaţie.

Dacă se reprezintă $\tau_0 = f(C_x)$ se poate stabili o corelaţie între aceste două mărimi. În acest mod, din figura 2 se obţine:

$$\tau_0 = 0{,}21 \, . \, C_x$$

relaţie similară cu cea obţinută de alţi autori [1,4].

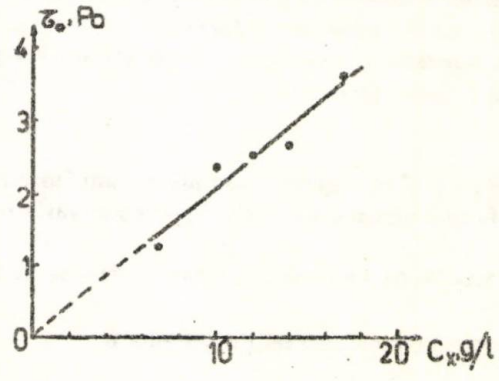


Fig. 2. Variaţia pragului de tensiune cu concentraţia biomasei

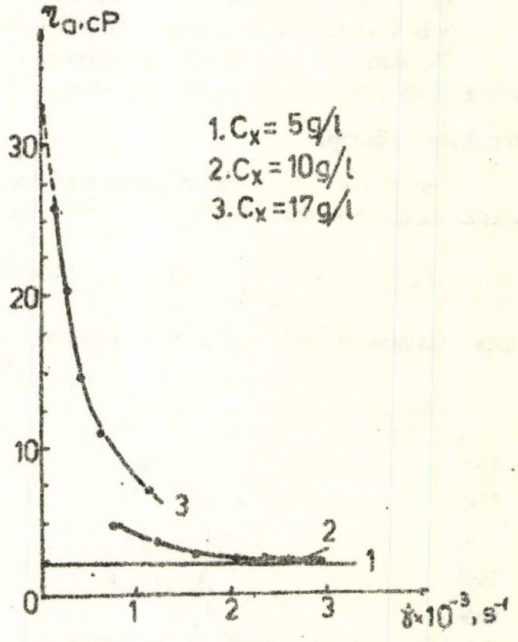


Fig. 3. Variaţia viscozităţii aparente a suspensiei cu viteza de forfecare

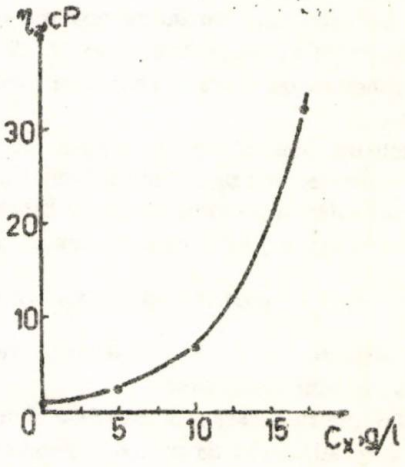


Fig. 4. Influenţa concentraţiei miceliului de P. Chrysogenum asupra viscozităţii aparente a suspensiei

În continuare s-a trasat variaţia viscozităţii aparente a suspensiei cu viteza de forfecare. Pentru aceasta, s-a calculat viteza de forfecare, corespunzătoare fiecărei valori a diferenţei de nivel, cu relaţia [5]:

$$\dot{\gamma} = \frac{4V}{t\pi r^3}$$

şi s-a înlocuit valoarea obţinută în ecuaţia care descrie curgerea suspensiei de o anumită concentraţie, determinându-se tensiunea de forfecare. Viscozitatea aparentă s-a obţinut cu ajutorul relaţiei generale

pentru lichide nenewtoniene [5].

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Valorile obținute sunt redate în figura 3, pentru trei concentrații ale biomasei.

După cum era de așteptat, pentru un fluid tip plastic Bingham, viscozitatea scade cu creșterea vitezei de forfecare. Prin extrapolare, s-a determinat viscozitatea suspensiei pentru $\dot{\gamma} = 0$. Influența concentrației miceliului de P. Chrysogenum asupra viscozității suspensiei este prezentată în figura 4.

Din această figură se disting două domenii de variație a viscozității: o creștere ceva mai lentă a viscozității în intervalul de concentrație 0-10 g/l (respectiv 0-15 h de la începutul fermentației), și o creștere puternică a viscozității, pentru concentrații mai mari de 10 g/l (respectiv 15-40 h).

În tot acest interval de timp scurs de la începutul procesului de fermentație, cantitatea de oxigen solvit în mediu a scăzut continuu. Corelația dintre cantitatea, în procente, de oxigen dizolvat în mediu și concentrația miceliului este sugerată din figura 5:

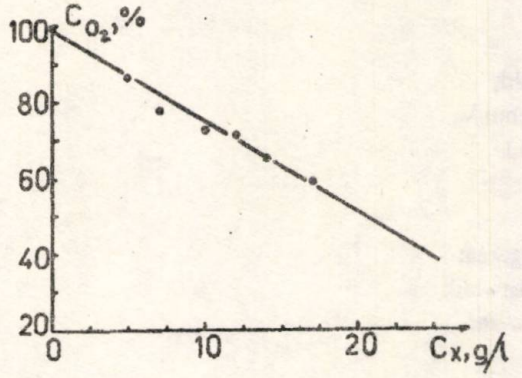


Fig. 5. Reducerea cantității de oxigen dizolvat în mediu odată cu acumularea de masă celulară

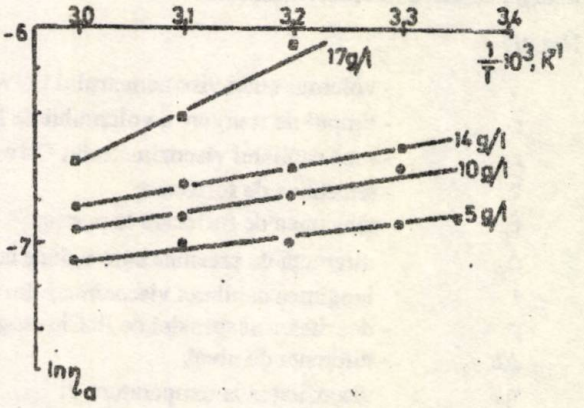


Fig. 6. Variația $\ln\eta$ în funcție de $1/T$

Pentru concentrații ale biomasei de 30 g/l, valoare lui CO_2 este de 30%.

S-a studiat, în continuare, efectul temperaturii asupra viscozității suspensiilor de concentrație 5, 10, 14, 17 g/l. Viscozitatea s-a determinat la temperaturile de 20, 30, 40, 50, 60°C. Reprezentându-se, pentru fiecare suspensie, $\ln\eta = f(\frac{1}{T})$, s-a obținut dreptele din figura 6.

Valorile energiei de activare corespunzătoare sunt:

C_x = 5 g/l	E_a = 6,65 kJ/mol
C_x = 10 g/l	E_a = 7,48 kJ/mol
C_x = 14 g/l	E_a = 7,48 kJ/mol
C_x = 17 g/l	E_a = 19,20 kJ/mol

Se poate constata că până la o concentrație de 14 g/l, energia de activare rămâne practic constantă, respectiv în intervalul de fermentație de 0-30 h, crescând apoi. Acest fenomen a mai fost observat și în cazul suspensiilor de Aspergillus niger [1]. Rezolvând analitic, s-au obținut următoarele valori ale energiei de activare și a factorului preexponențial:

C_x = 5 g/l	E_a = 5,20 kJ/mol
	k = 0,141 cP
C_x = 10 g/l	E_a = 8,20 kJ/mol
	k = 4,36 . 10^{-2} cP
C_x = 14 g/l	E_a = 7,90 kJ/mol
	k = 6,25 . 10^{-2} cP
C_x = 17 g/l	E_a = 22,85 kJ/mol
	k = 3,00 . 10^{-4} cP

Concluzii

Acest studiu a demonstrat interdependența puternică dintre concentrația biomasei de P. Chrysogenum și caracteristicile reologice ale suspensiei, respectiv creșterea puternică a viscozității cu creșterea concentrației biomasei și modificarea tipului de curgere, pentru concentrații mai mari de 5 g/l. În acest domeniu de concentrație, curgerea suspensiei este descrisă cel mai bine de modelul plasticului Bingham. În paralel cu aceste fenomene, are loc reducerea cantității de oxigen solvit în mediul de cultură, efectul constând în micșorarea performanțelor procesului de biosinteză a penicilinei G.

Reprezentându-se variația viscozității cu temperatura și calculându-se valoarea energiei de activare, s-a observat că aceasta rămâne constantă în primele 30 h de fermentație.

De aceste aspecte trebuie să se țină cont în proiectarea și conducerea procesului de obținere a penicilinei G prin biosinteză, corelându-se fie turația agitatorului cu modificarea caracteristicilor reologice ale mediului, fie alegerea unui sistem de agitare mai eficient, ținându-se, evident, seama și de posibilitatea lizei mecanice a microorganismului.

Notații

V	- volumul bulei viscozimetrului Ostwald;
t	- timpul de scurgere a volumului de lichid V_0;
r	- raza capilarei viscozimetrului Ostwald;
τ	- tensiunea de forfecare;
τ_p	- tensiunea de forfecare la perete;
Δ_p	- diferența de presiune care induce curgerea;
l	- lungimea capilarei viscozimetrului Ostwald;
ρ	- densitatea suspensiei de P. Chrysogenum;
Δh	- diferența de nivel;
η_T	- viscozitatea la temperatura T;
A	- factor preexponențial;
E_a	- energie de activare;
T	- temperatura;
C_x	- concentrația biomasei de P. Chrysogenum;
τ_0	- prag de tensiune de forfecare;
k	- constanta modelului plasticului Bingham;
C_{O2}	- cantitatea de oxigen dizolvat în mediu, calculată ca raport între concentrația acestuia și concentrația sa în absența biomasei.

Bibliografie

1. ATKINSON, B. și MAVITUNA, F., Biochemical Engineering and Biotehnology Handbook, The Nature Press, Hong Kong, 1985
2. CHARLES, M., Adv. Biochem. Eng., **8**, 1978, p. 1
3. TOGUCHI, H., Adv. Biochem. Eng., **1**, 1971, p. 1
4. MOO-YOUNG, M., COONEY, CH. L. și HUMPHREY, A.E., Comprehensive Biotechnology, **2**, Pergamon Press, Oxford, 1985
5. TUDOSE, R.Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERCA, E. și IVAN, G., Reologia compușilor macromoleculari, 1, Ed. Tehnică, București, 1983

Intrat în redacție: 10 VIII 1994

S.C. NITRAMONIA S.A.

Unitate cu tradiţie în domeniul industriei chimice româneşti, partener de încredere în afaceri, prin competenţă şi calitate !

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FAGĂRAŞ , la începutul existenţei sale (1922), s-a numit "PRIMA SOCIETATE DE EXPLOZIVI - FAGĂRAŞ".

Înfiinţarea acestei fabrici de explozivi s-a impus ca urmare a necesităţii de aprovizionare cu explozivi minieri a industriei extractive din Transilvania, care - prin alipirea la ROMÂNIA - rămăsese fără sursele tradiţionale aflate în Austria, Cehoslovacia etc.

Iniţial s-au fabricat explozivi de siguranţă, dinamită şi astralită.

În anul 1926 a început fabricarea pulberilor negre, iar din 1927 şi a fitilului pe bază de pulberi negre.

În anul 1935 s-a construit o instalaţie de trotil, iar în 1936 o instalaţie de nitroceluloză şi balestită.

În anul 1936 s-a infiinţat o nouă societate, "NITRAMONIA", care şi-a început activitatea cu fabricarea produselor: acid azotic diluat (din care o parte se concentra) şi azotat de amoniu.

În anul 1942 la Societatea "NITRAMONIA" s-a montat şi o instalaţie pentru producerea amoniacului.

În anul 1948 cele două societăţi au fost comasate într-o singură întreprindere, sub denumirea *Intreprinderea Industrială de Stat "NITRAMONIA" Făgăraş*, nume sub care a funcţionat până în anul 1951, când a primit denumirea de Intreprinderea Industrială de Stat COMBINATUL CHIMIC Nr. 1 FĂGĂRAŞ. Sub acest nume intreprinderea a funcţionat până în anul 1960, când i s-a schimbat denumirea in COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ.

După anul 1951 s-au dezvoltat capacităţile existente şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie.

Astfel, începând cu 1954, s-a dat în folosinţă o capacitate de 100 t/an pentru producţia de repere presate din materiale plastice termorigide: bachelite şi aminoplaste, capacitate care a cunoscut o continuă creştere.

Întrucât, industria materialelor plastice, a medicamentelor şi, mai ales, a fibrelor sintetice în plină dezvoltare solicitau tot mai mult fenol, începând cu anul 1959 s-a dat în folosinţă o fabrică de fenol, cu capacitatea de 3000 t/an, capacitate care în anul următor s-a mărit la 5000 t/an.

Începând cu anul 1965 a intrat în funcţiune o instalaţie de nitrobenzen, materie primă importantă pentru multe întreprinderi chimice din ţară.

După anul 1970 s-au mărit capacităţile de producţie pentru răşini fenolice, explozivi minieri, îngrăşăminte chimice şi s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie de : amoniac, nitrobenzen, anilină, formol, hexametilentetramină etc.

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ a contribuit în mod substanţial la progresul industriei româneşti, atât prin produsele fabricate, cât şi prin personalul tehnic care a participat la construirea unui număr important de obiective ale industriei chimice în ROMÂNIA.

În anul 1990, prin Hotărârea Guvernului nr. 1296/1990, COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ şi-a schimbat denumirea în SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" FĂGĂRAŞ, din care (în anul 1991), prin Hotărârea Guvernului nr. 146, s-a desprins REGIA AUTONOMĂ "ROMPIRO" FĂGĂRAŞ.

SOCIETATEA COMERCIALĂ "NITRAMONIA" S.A. FĂGĂRAŞ PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

- Azotat de amoniu 33,5%
- Nitrocalcar 26-28%
- Îngrăşământ complex foliar "FOLIFAG" - sortimente în soluţie şi pastă
- Superfosfat simplu 19-20%

SĂRURI ANORGANICE

- Azotat de amoniu poros pentru explozivi "AMOPOR"
- Azotat de amoniu tehnic perlat 34,5%
- Azotit de sodiu
- Azotat de sodiu
- Sulfat de amoniu tehnic de sinteză
- Sulfat de cupru
- Sulfat de aluminiu
- Azotat de zinc

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE DE BAZĂ

- Amoniac tehnic lichefiat
- Amoniac soluţie 25%
- Acid azotic 60% şi 98%
- Bioxid de carbon tehnic şi lichefiat
- Oxigen tehnic gazos şi lichid
- Azot lichid

PRODUSE CHIMICE ORGANICE DE BAZĂ

- Anilină tehnică
- Paranitrotoluen tehnic
- Ortonitrotoluen tehnic
- Hexametilentetramină tehnică
- Acid paranitrotoluensulfonic
- Alfa-nitronaftalina tehnică
- Acid benzensulfonic
  - tip 87%;tip 50-65%
- Nitrobenzen tehnic
- Dinitroclorbenzen tehnic pentru coloranţi de sulf şi azoici
- Dinitrotoluen tehnic
- Metadinitrobenzen tehnic
- Mononitroetilbenzen tehnic
- Mononitroclorbenzen, amestec de izomeri
- Aldehidă formică 29% şi 37%
- Paranitroclorbenzen tehnic
- Soluţie alcoolică de nitroglicerină 10%

RĂŞINI ŞI ADEZIVI PE BAZĂ DE FENOLI

- Novolac tip I şi II
- Novolac modificat pentru turnătorii - tip MT
- Novolac pentru răşini epoxidice - RE
- Novolac soluţie alcoolică
- Rezol R.S.A.
- Răşini fenolice solubile în apă
  - tip PLASTEN
  - tip FRIGOFEN
- Adezivi fenolformaldehidici pentru industria lemnului
  - tip P (FENOPLAC)
  - tip F (P.F.L.)
- Adeziv fenolformaldehidic pentru încleierea plăcilor fibrolemnoase prin procedeu uscat (R.F.P.U.)
- Rezol solid fenolformaldehidic tip plachetă sau pentru alte scopuri
- Răşină fenolformaldehidică
  - tip Rezol - DL
- Novodur
- Nofenal
- Novotal
- Răşini solubile în apă pentru materiale abrazive, tip: AGP1; AGP2; AGP3; AGP4
- Răşini fenolformaldehidice de tip rezolic, modificate cu alcool polivinilic, tip TP16
- Răşină fenolică pe bază de novolac şi hexametilentetramină "NOVOTRAT"
- Clei fenolic - SR
- Novolac CA.5
- Rezol CA.3

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Amestecuri de formare formofenolice (FAGOFEN) tip:

T.1 - ELV - Granulat
T.2 - FAF
P2NA - N - Granulat
NC - 11.TS

- Trofen. 3
- Amestec de formare formofenolic "Burnas STI-16"
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă fibroplast - S

MATERIALE PLASTICE TERMOREACTIVE (AMINOPLASTE ŞI FENOPLASTE)

- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă TP.2
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă "Burnas STI-20"
- Masă de presare termoreactivă cu fibră de sticlă SP.20.V
- Pastă pentru saboţi de frână "SAMEXFAGROM"
- Componente carbonice granulate tip ST
- Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST G"
- Amestec de formare ureoformaldehidic "AMINOPLAST E"
- Fagofen ESL si MSL
- Întăritor "F"

PESTICIDE

- Bactericid pe bază de hidroxid de cupru "CUZIN 10.SC"

MATERIALE EXPLOZIVE

- Dinamită rezistentă la apă (RA)
- Dinamită tip G
- R O V E X
- ASTRALITĂ
- NITRAMON
- A M O A L
- Exploziv termorezistent TR tip 1
- Exploziv pentru placare- ETR 15
- Pulbere neagră pentru cariere
- Pulbere neagră de fitil
- Fitil detonant tip: P.8; P.10; P.12; P.20
- Fitil de amorsare "BICKFORD" tip: FA.1; FA.2; FA.3;
- Exploziv antigrizutos pulverulent - A.G.P.

ALTE PRODUSE

- Table de oţel placate prin explozie cu oţel inoxidabil, cupru, aluminiu, titan etc
- Piese turnate şi prelucrate din fontă silicioasă
- Repere industriale din materiale de presare termoreactive
- Discuri de ambreiaj din componente carbonice, tip CLARK

➢ **Nu ezitaţi să ne contactaţi**

Adresa noastră este:
S.C. NITRAMONIA S.A.
Făgăraş, str Ileni nr.1
cod 2300, Jud. Braşov
Tel. 068/211520; 068/213660
Fax 068/211418; 068/150714
Tlx. 61282;61283

VIORICA MELTZER
RODICA VÎLCU

Caracterizarea termodinamică a unor cristale lichide

3. Derivaţi de la stigmasterol

C.Z.: 536.7

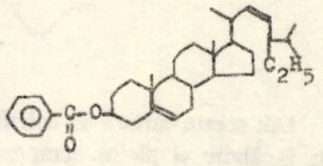
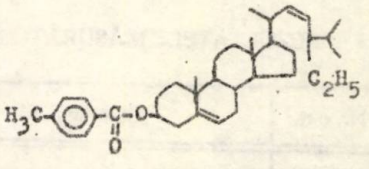
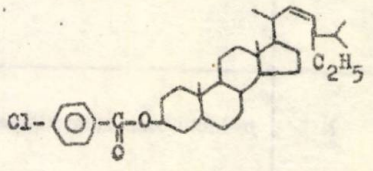
Derivatives of stigmosterile benzoate were studied by scanning dynamic calorimetry and thermomicroscopy, in order to establish the transitions and polymorphysm.

În continuarea preocupărilor autorilor de a caracteriza termodinamic cristalele lichide, trei compuşi cu proprietăţi de cristale lichide, derivaţi de la stigmasterol, au fost supuşi studiului prin calorimetrie dinamică de baleiaj (DSC) şi termoscopie [1].

Faţă de sitosterol, diferenţa structurală a stigmasterolului se rezumă numai la existenţa unei duble legături la C_{22}, care accentuează rigiditatea lanţului 17 β lateral [2]. Structurile chimice ale celor trei compuşi sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

STRUCTURA CHIMICĂ A UNOR CRISTALE LICHIDE DERIVATE DE LA STIGMASTEROL

Nr. crt.	Denumirea compusului	Formula moleculară	Masa moleculară	Structura chimică
1.	Benzoat de stigmasteril	$C_{36}H_{47}O$	516,82	
2	*p*-Metil benzoat de stigmasteril	$C_{37}H_{48}O$	530,85	
3	*p*-Clor benzoat de stigmasteril	$C_{36}H_{45}OCl$	551,0 Cl	

Substanţele luate în studiu sunt solide la temperatura ambiantă şi se prezintă sub formă de cristale albe, strălucitoare de diferite forme şi dimensiuni.

Dr.chim. VIORICA MELTZER, prof. dr. RODICA VÎLCU, Universitatea Bucureşti. Facultatea de Chimie

Date experimentale şi discuţii

a) Curbele DSC de încălzire şi răcire, în aceleaşi condiţii de lucru sunt prezentate în figurile 1, 2, 3.

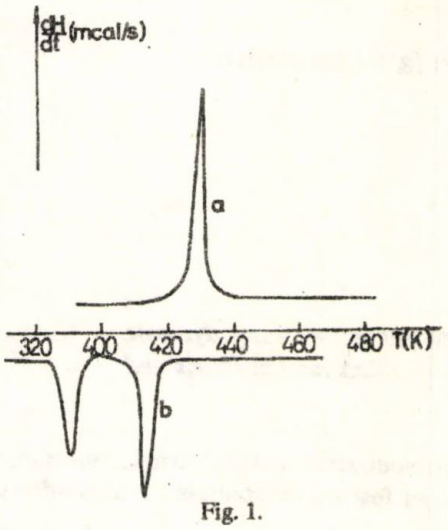


Fig. 1.

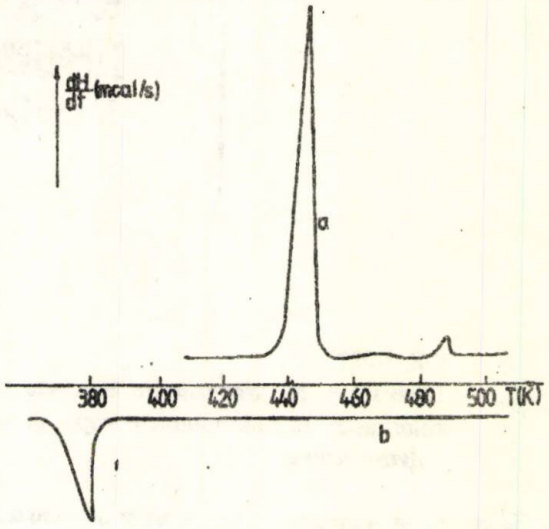


Fig. 3.

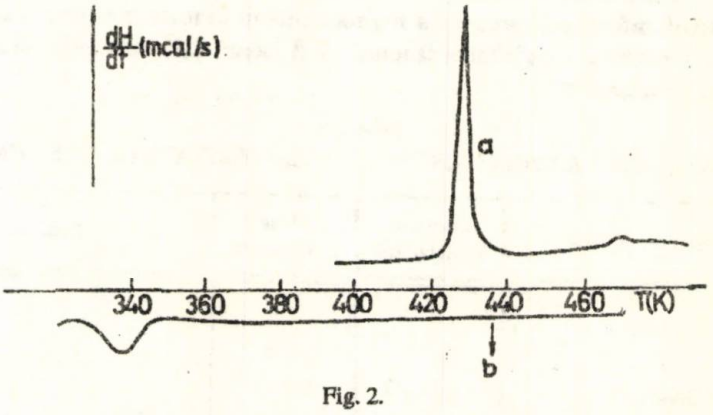


Fig. 2.

Din aceste curbe s-au calculat parametrii termodinamici caracteristici pentru procesele care au avut loc la încălzire şi răcire: temperatura de tranziţie, entalpia şi entropia de tranziţie. Valorile lor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR PRIN DSC, PENTRU DERIVAŢII DE LA STIGMASTEROL

Nr. c rt.	Compuşii	t, °C		$\Delta^{tr}H$, kcal/mol	$\Delta^{tr}S$, cal/mol K
1.	Benzoat de stigmasteril	încălzire	151	4,75	11,19
		răcire	144	2,8	5,47
			120	1,88	4,79
2.	*p*-Metil benzoat de stigmasteril	încălzire	154	4,46	10,44
			194	-	-
		răcire	75	1,53	4,39
3.	*p*-Clor benzoat de stigmasteril	încălzire	166	3,76	8,56
			210	0,22	0,46
		răcire	105	2,11	5,59

b) Prin termomicroscopia efectuată cu un termomicroscop de tip Böetius, s-a obţinut o serie de informaţii importante, prezentate succint în tabelul 3.

Tabelul 3
REZULTATE TERMOMICROSCOPICE

Nr. crt.	Compusul	Observaţii	
		Încălzire	Răcire
1.	Benzoat de stigmasteril (produs sub formă de lamele la temperatura ambiantă)	tranziţie la 149,5 °C	- au loc două tranziţii la 143 şi 120°C - la 143°C apare o textură planară - la 120°C textura devine de tip mozaic
2.	*p*-Metil benzoat de stigmasteril (lamele la temperatura ambiantă)	- două tranziţii la 152°C şi 195°C - la 152°C textura este planară	- modificarea culorii de dispersie - tranziţie la 75°C
3.	*p*-Clor benzoat de stigmasteril (produs sub formă de lamele)	- două tranziţii, la 164,5°C şi 209°C - la 164,5°C textură planară	- tranziţie la 106°C - la 106°C textură tip mozaic

Din tabelele 2 şi 3 se observă buna concordanţă între datele furnizate de cele două tehnici de studiu.

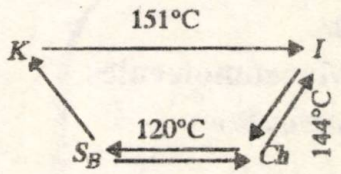
Entalpia de tranziţie $\Delta^{tr}H$ şi entropia de tranziţie $\Delta^{tr}S$ au valori mai mari sau mai mici, în funcţie de modificările structurale produse de variaţia de temperatură.

Gruparea metil are un efect respingător de electoni ($+I_e$), care se transmite prin legătura C-C a catenei, dar slăbeşte în intensitate şi aproape nu se manifestă la al patrulea atom de carbon. Acest efect produce o mărire a stabilităţii termice a produsului *para*-substituit faţă de cel nesubstituit.

Clorul prezintă un efect inductiv atrăgător de electroni predominant, în raport cu cel electromer respingător de electron şi induce o destabilizare a moleculei în comparaţie cu ceilalţi halogeni, dar o stabilizare faţă de produsul *p*-metil substituit.

Din datele obţinute se pot trage concluzii importante asupra polimorfismului compuşilor studiaţi.

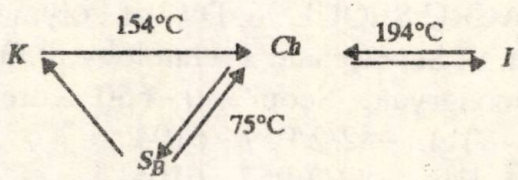
Astfel pentru benzoat de stigmasteril se poate prezenta schema de transformări:



K - cristal;
I - lichid izotrop;
Ch - fază colestrică.

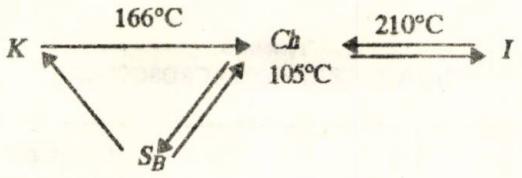
În acest caz, ambele faze, smectică, *B* şi colesterică sunt mezofaze monotrope.

În ceea ce priveşte produsul *p*-metil benzoatul de stigmasteril, faza smectică, *B* este monotropă, iar cea colesterică, enantiotropă.



Intervalul colesteric este de 40°C. La răcire pentru tranziţia I → Ch efectul termic este foarte mic (necalculabil). Temperatura de 75°C este mult mai mică decât 194°C, deci în acest interval apar două tranziţii *I* → *Ch* şi *Ch* → S_Bc.

Polimorfismul pentru *p*-clor benzoat de stigmasteril se poate schița astfel:



Faza smectică *B* este monotropă, iar faza colesterică este enantiotropă. Intervalul colesteric este de 40°C, și temperatura de 105°C este mult mai mică decât 210°C, în acest interval se produc două tranziții: I → Ch și Ch → S_B.

Spre deosebire de sitosteriliii benzoați [2] la stigmasteriliii benzoați tranzițiile se produc la temperaturi mai ridicate, probabil datorită dublei legături C_{22}. De asemenea, intervalele de mezofază sunt mai înguste la stigmasteriliii benzoați față de sitosterolii benzoați.

Gray menționează ordinea stabilității termice a mezofazelor în funcție de 2 *p*-substituenților din nucleul aromatic [3, 4]:

$$Cl > CH_3 > H$$

Urmărind stigmasteriliii benzoați studiați se observă păstrarea succesiunii după regula eficienței grupelor terminale:

$$166°C > 154°C > 151°C$$

Bibliografie

1. VÎLCU, R., MELTZER, V., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 9, 1995, p. 817
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, Ed. Didactică și Pedagogică București, II, 1974, p, 878,894
3. GRAY, G.W. și HARRISON, K.L., Symp. Faraday Soc., **5**, 1974, p. 54
4. BIERING, A., DEMUS, D. și GRAY, G.W., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **28**, 1974, p. 275

Intrat în redacție: 22 VI 1995

IUPAC MACRO SEOUL'96
36th IUPAC International Symposium on Macromolecules
(Al 36-lea Simpozion de Macromolecule)
4 - 9 august 1996
Seul, Coreea

Informații: Dr. Kwang Ung Kim, Secretariat of IUPAC
MACRO SEOUL'96, Div. of Polymers, Korea
Inst. of Science and Technology, P.O. Box 131,
Cheongryang, Seoul 130 - 650, Korea
Tel.: +82/2/957 - 6104
Fax : +82/2/957 - 6105

MARIA ZAHARESCU
RADU RUSSU
MĂLINA RĂILEANU
MARIA MIHAIU
ANCA VIŞAN

Studii de gelifiere în sistemul sol de silice - zeolit

C.Z.: 661.183.7/.183.6:533.583

The paper followed up the development of some composite materials, made up of silica sol and zeolite, having the necessary properties for extrusion forming. Therefore a silica sol gelling study was performed, to assess the influence of various process parameters, e.g. pH, SiO_2 concentration in the sol, temperature, stirring conditions, etc., upon the gelling duration. The results thus got were used as a base of the silica sol-zeolite system gelification study. The conclusion was that the best material behaviour to extrusion were got under the following conditions: room temperature, non - diluted silica sol, pH 6, and zeolite inclusion in the partially gelified sol.

Una dintre nenumăratele utilizări ale silicei coloidale o reprezintă conversia acesteia în geluri de silice, care, datorită caracteristicilor pe care le posedă, îşi găsesc numerosse aplicaţii în diverse domenii. Printre cele mai comune se află şi acela de adsorbanţi.

Cum printre adsorbanţii clasici se numără şi zeoliţii aluminosilicatici cristalini (sitele moleculare), ideea combinării celor 2 materiale în scopul obţinerii unui compozit cu proprietăţi adsorbante optime a fost firească. Astfel, începând încă din anul 1965, literatura de brevete semnalează prepararea unor astfel de materiale [1,2]. Din aceeaşi perioadă devine consacrat şi termenul de "zeolit acoperit", utilizat pentru a desemna faptul că particulele alumino-silicatice cristaline sunt suspendate şi distribuite în masa unei matrice de material silicios (gel de silice). Faptul că zeolitul este parţial sau integral înconjurat sau fixat în această matrice nu împiedică accesul diferitelor molecule spre şi de la porii săi, astfel încât proprietăţile sitei moleculare rămân nealterate [3].

Materialele compozite alcătuite din sită moleculară şi gel de silice se pot obţine, în funcţie de scopul urmărit, în orice formă: pulverulentă, extrudate, granule sau pelete.

Această lucrare a urmărit studiul gelifierii sistemului sol de silice - zeolit în vederea obţinerii unor compoziţii cu proprietăţi de fasonare prin extrudere.

Partea experimentală

Materii prime

S-au utilizat 3 soluri de silice coloidală de tip Silcol-30 stabilizate la pH=9 cu NH_4OH. Caracteristicile acestora sunt prezentate în talelul 1.

Tabelul 1
CARACTERISTICILE SOLURILOR DE SILICE COLOIDALĂ UTILIZATE

Denumirea solului	Conţinut în SiO_2, %	Densitate, g/cm^3	Viscozitate, cP	Grad de polimerizare
S_1	31,35	1,21	1,28	Cicluri > 4
S_2	27,00	1,19	0,56	-
S_3	25,00	1,18	-	-

Dr. chim. MARIA ZAHARESCU, ing. MĂLINA RĂILEANU, chim. MARIA MIHAIU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti; dr. chim. RADU RUSSU, chim. ANCA VIŞAN, ICERP - S.A., Ploieşti

Conținutul în SiO_2 a fost determinat prin analiză gravimetrică.

Densitatea a fost măsurată cu un densimetru.

Viscozitatea solurilor a fost determinată cu ajutorul unui viscozimetru tip Höppler.

Pentru determinarea gradului de polimerizare s-a apelat la metoda cineticii reacției de complexare cu molibdat de amoniu a anionilor silicatici prezenți în soluție, metodă prezentată în lucrarea [4].

Zeoliții utilizați (notați Z_1 - Z_3) au fost de tip 5A, cu o structură caracteristică zeolitului CaA: $Ca_6(AlSiO_4)_{12} \cdot 30\ H_2O$, conform fișei ASTM 11-589.

Condiții experimentale

Pentru stabilirea condițiilor de gelifiere ale sistemului sol de silice-zeolit s-a efectuat un studiu preliminar al gelifierii solurilor de silice, urmărind procesul în funcție de parametrii care îl influențează:

- *p*H, care a fost variat în intervalul 4-9;
- concentrația SiO_2, care a avut valori de 5,10,15,20 și 25%;
- temperatură, care a fost de 15,20,26 și 50°C;
- condiții de agitare, respectiv continuă și discontinuă.

Procesul de gelifiere s-a urmărit și prin măsurători de viscozitate ale unora dintre probe pe parcursul transformării acestora din soluri în geluri. Aceste determinări au servit pentru stabilirea momentului introducerii în sistem a zeolitului. Ele s-au efectuat numai pentru valori ale *p*H de 8, respectiv 9, deoarece literatura de specialitate [1] indică valori alcaline ale *p*H pentru materialele compozite la care se referă.

În ceea ce privește gelifierea sistemului sol de silice-zeolit s-a urmărit obținerea unor materiale compozite cu proprietăți de fasonare prin extrudere.

Înainte de înglobarea în solul de silice, zeoliții au fost uscați în etuvă la 120°C, timp de 48 h. S-au efectuat experimentări de înglobare a sitei moleculare atât în solul negelifiat (la *p*H=9), cât și în solul parțial gelifiat (la *p*H=6), în vederea stabilirii comportării sistemului la fasonare prin extrudere.

Rezultate și discuții

Gelifierea solurilor de silice

Studiul preliminar, referitor la gelifierea solului de silice ca atare, vine în completarea unor cercetări anterioare [5].

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2 și în figurile 1-3.

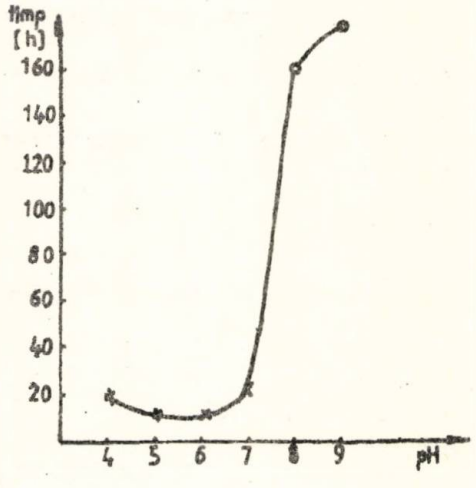


Fig. 1. Influența pH asupra timpului de gelifiere pentru solul de silice cu un conținut de 25%(x), respectiv 27%(o) SiO_2

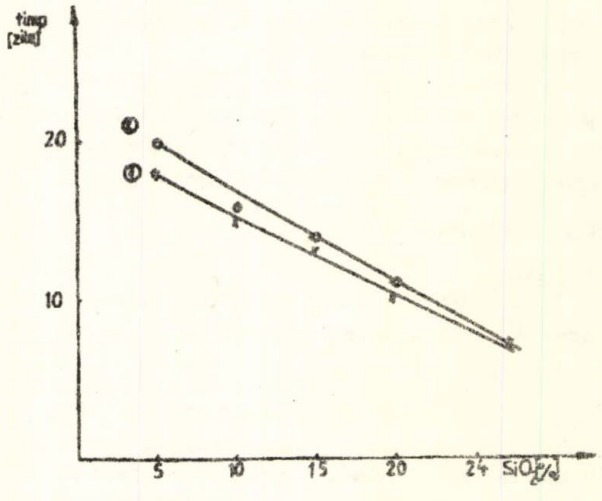


Fig. 2. Influența conținutului în SiO_2 al solului S_2 asupra timpului de gelifiere: *1* - *p*H = 8; *2* - *p*H = 9

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE GELIFIERE ALE SOLURILOR S_1 ȘI S_2

Nr. probei	Solul de silice	pH	Conținut în SiO_2, %	Temperatură, °C	Timp de gelifiere, h
1			25	26	22
2	S_1	4	31,35	26	10
3			31,55	15,5	>24
4	S_1	4,5	31,35	26	6,5
5			20	26	22,5
6			25	26	10,5
7	S_1	5	25	15,5	>22
8			31,35	26	2,5
9			31,35	15,5	8,5
10	S_1	5,5	31,35	26	2,25
11			15	20	240
12			15	50	>24
13	S_1	6	25	26	10,5
14			25	15,5	22
15			31,35	26	2,25
16	S_1	6,5	31,35	26	2,75
17			25	26	21,5
18	S_1	7	31,35	26	10
19			31,35	15,5	>12
20			5	20	432
21			10	20	360
22	S_2	8	15	20	312
23			20	20	240
24			27	20	160
25			5	20	480
26			10	20	384
27	S_2	9	15	20	336
28			20	20	264
29			27	20	168

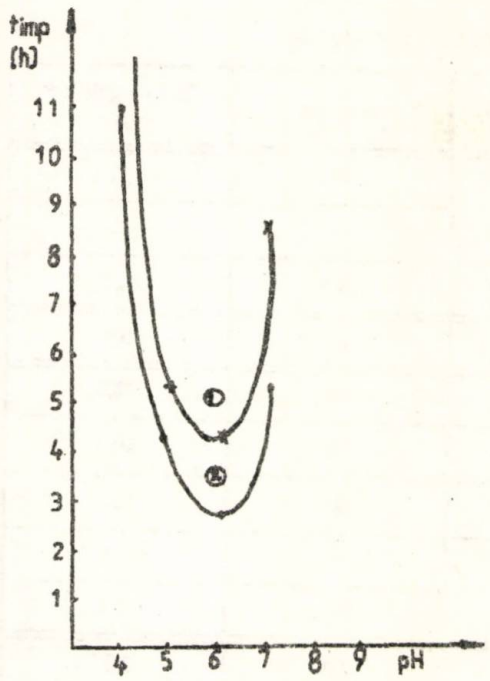


Fig. 3. Influența condițiilor de agitare asupra timpului de gelifiere: *1* - fără agitare; *2* - cu agitare

Din datele experimentale prezentate rezultă că:

- în ceea ce privește influența pH-ului asupra timpului de gelifiere a solurilor de silice, rezultatele obținute de autori sunt în concordanță cu datele de literatură [6]. Respectiv, viteza de gelifiere este maximă în intervalul de pH=4-7, procesul devenind foarte lent la pH=8 și 9. La toate probele studiate timpul minim de gelifiere a fost la pH = 6;

- timpul de gelifiere este cu atât mai mare, cu cât conținutul în SiO_2 al solului scade;

- creșterea temperaturii are ca urmare o reducere a timpului de gelifiere;

- agitarea scade timpul de gelifiere, viteza procesului fiind mult mai mică în cazul probelor obținute în condiții identice, dar agitate manual, discontinuu.

Tabelul 3 prezintă valorile viscozității unor probe provenite prin diluarea solului S_2, precum și ale solului S_2 nediluat, pe parcursul procesului de gelifiere la pH=8 și 9.

Tabelul 3

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR DE VISCOZITATE ALE PROBELOR OBȚINUTE DIN SOLUL S_2 SUPUSE GELIFIERII LA *p*H 8 ȘI 9

Nr. crt.	pH	Concentrație în SiO_2, %	Viscozitate, cP			
			inițială	după 24 h	după 48 h	după 72 h
1	8	5	0,28	0,34	0,34	0,34
2		10	0,28	0,34	0,44	0,44
3		15	0,34	0,39	0,56	0,39
4		20	0,39	0,50	0,61	0,44
5		27	0,50	0,67	0,95	1,12
6	9	5	0,34	0,34	0,34	0,34
7		10	0,28	0,34	0,56	0,34
8		15	0,44	0,44	0,67	0,44
9		20	0,44	0,50	0,83	0,56
10		27	0,56	0,73	1,01	1,17

Se constată că valorile viscozității sunt după 3 zile practic neschimbate, în cazul solurilor cu un conținut de 5-20% SiO_2, la ambele pH. Oscilațiile constatate se datorează eventualelor variații de temperatură din momentul măsurării. În schimb, în cazul solului nediluat (% SiO_2 = 27) se observă o creștere lentă dar continuă a viscozității, atât la pH=8, cât și la pH=9.

Valorile mici ale viscozității pentru probele studiate, chiar și după 72 h de la declanșarea procesului de gelifiere, indică faptul că la temperatura ambiantă acesta are loc foarte lent, pentru ambele valori ale *p*H.

Gelifierea sistemului sol de silice-zeolit

Pe baza rezultatelor preliminare obținute în urma studiului gelifierii solurilor de silice coloidală, s-a studiat gelifierea în sistemul sol de silice-zeolit în vederea obținerii unor materiale compozite extrudabile.

Obținerea unei mase extrudabile ridică o serie de probleme dificil de realizat. Dintre acestea cele mai importante ar fi [7].

- realizarea raportului optim dintre materialul de bază (în cazul acesta adsorbantul zeolitic) și liant;
- alegerea liantului celui mai potrivit;
- stabilirea momentului introducerii în sistem a componentelor, inclusiv ordinea adăugării;
- stabilirea condițiilor experimentale de gelifiere, respectiv parametrii temperatură și pH.

Nerespectarea oricăreia din condițiile enumerate poate avea ca urmare obținerea unei mase extrem de dificil dacă nu imposibil de extrudat..

Tabelul 4

COMPOZIȚII, CONDIȚII DE OBȚINERE ȘI COMPORTARE LA EXTRUDERE

Materialul compozit	Sol de silice		Zeolit Z_1, g	Apă suplimentară, ml	Vîscozitate*, cP	Raport SiO_2/Z_1	Condiții de gelifiere a solului de silice			Observații
	Concentrație SiO_2, %	Cantitate, ml					Temperatură pH, °C	pH	Timp, h	
E_1	27	100	181	93	-	1/6	20	6	10	Se dezamestecă
E_2	27	100	181	90	-	1/6	20	6	6,5	Se dezamestecă
E_3	27	100	90	-	-	1/3	20	6	6	Se extrude
E_4	15	85	110	-	52	1/9	20	6	240	Se extrude
E_5	15	100	120	-	12	1/8	50	6	12,5	Se extrude
E_6	27	100	70	-	5230	1/2	50	6	1,25	Se extrude
E_7	15	100	140	-	-	1/9	60	6	5,5	Se extrude
E_8	25	100	145	-	-	1/6	20	6	11	Se extrude
E_9	25	95	150	-	-	1/6	20	6	12	Se extrude

* Valorile date ale viscozității se referă la viscozitatea solului în momentul încorporării zeolitului.

Tabelul 4 conține rețetele unor materiale realizate în acest studiu notate (E_1-E_9) împreună cu condițiile de obținere și observații referitoare la comportarea la extrudere. Probele E_1-E_6 au fost realizate cu solul de silice S_2, iar E_7-E_9 cu S_3.

Tabelul 5

REZISTENȚELE MECANICE ALE PROBELOR E_7-E_9 TRATATE TERMIC LA 400°C, TIMP DE 2 h

Proba	E_7	E_8	E_9
Rezistența mecanică, bar/mm^2	0,232	0,786	0,346

Din datele prezentate în tabelul 5 rezultă că toate probele au prezentat o comportare bună la extrudere, cu excepția primelor două (E_1 și E_2), în care s-a introdus o cantitate de apă suplimentară, în afara celei conținute în solul de silice și în sita moleculară utilizată.

Probele E_3-E_9, care s-au extrudat, au diferit între ele fie prin concentrația solului de silice, fie prin temperatura la care s-a realizat gelifierea, modificările urmărind obținerea unor timpi de gelifiere convenabili din punct de vedere practic.

În toate cazurile, cu excepția probei E_1, în care zeolitul și apa s-au introdus în sistem după gelifierea totală a soluției, sita moleculară a fost introdusă în solul de silice parțial gelifiat, respectiv în momentul în care acesta a depășit o valoarea a viscozității de 10 cP.

Compozițiile E_7-E_9, care au prezentat cea mai bună comportare la extrudere, au fost uscate în etuvă la 100°C, timp de 24 h și testate din punct de vedere al rezistenței mecanice, după tratarea termică la 400°C, timp de 2 h. Valorile rezistențelor mecanice obținute sunt prezentate în tabelul 5.

Valorile obținute sunt comparabile cu datele din literatură pentru materiale asemănătoare dar realizate cu alt tip de lianți [8].

Concluzii

S-a efectuat un studiu preliminar referitor la gelifierea solurilor de silice coloidală ca atare, ale cărui rezultate au stat la baza studiului gelifierii sistemului sol de silice-zeolit.

S-a constatat că cele mai bune rezultate din punct de vedere al comportării la extrudere a materialelor s-au obținut în următoarele condiții:

- s-a lucrat la temperatura camerei, cu solul de silice nediluat, gelifierea fiind realizată la *p*H=6;
- zeolitul a fost înglobat în solul de silice parțial gelifiat.

Cercetările experimentale efectuate au stabilit că se pot obține materiale compozite constând din geluri de silice și zeoliți în formă extrudabilă.

Bibliografie

1. CURTIN, J.R., Brevet SUA, 3 207 701, sept. 1965
2. HEINZE, G. și PODSCHUS, E., Brevet SUA, 3 296 151, 3 ianuarie 1967
3. MATTOX, W., Brevet SUA, 3 275 571, 27 septembrie 1966
4. ZAHARESCU, M., RĂILEANU, M., STAN, M. și CONSTANTINESCU, L., Rev. Chim. (București), **42**, nr. 8-9, 1991, p. 1
5. ZAHARESCU, M., RĂILEANU, M., MIHAIU, M. și VASILESCU, A., Rev. Chim. (București), **43**, 9, 1992, p. 557
6. ILER, R.K., The Chemistry of Silica, Ed. John Wiley & Sons, 1979
7. COLGAN, J.D., Brevet SUA, 3 403 109, 24 septembrie 1968
8. SEIDEL, R. și STAUDTE, B., Zeolites, **13**, 1993, p. 92

Intrat în redacție: 21 XI 1995

Cronică

AL DOILEA ATELIER DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ
Brașov, 5 - 10 mai 1996

În perioada 5-10 mai 1996 au avut loc la Brașov lucrările celui de-al doilea "workshop" de rezonanță magnetică nucleară profilat în special pe tehnici cu aplicabilitate în medicină (MAGNETIC RESONANCE IMAGING AND LOCALIZED SPECTROSCOPY). Manifestarea a fost organizată de Fundația Culturală Română în cooperare cu: Consiliul Național al Oamenilor de Știință pentru România, Academia Română, Ministerul Cercetării și Tehnologiei, Ministerul Învățământului și Universitatea Transilvania Brașov și s-a desfășurat sub auspiciile UNESCO. Sponsorizarea a fost asigurată de mai multe firme producătoare de aparatură MRI (Magnetic Resonance Imaging) și de agenți de contrast pentru MRI. Programul de participare a fost structurat pe două module zilnic (dimineața $9\text{-}12^{30}$ și după amiaza $15\text{-}18^{30}$), constând în prezentări de conferințe de către personalități recunoscute în domeniu (prof.dr. Gh.D. Mateescu - Universitatea Cleveland; Ohio, prof.dr. Axel Haase - Universitatea Wurzburg, Germania; prof.dr. Radu Manoliu - Universitatea Amsterdam; prof.dr. Ian Smith - Institutul de Biodiagnoză Winnipeg, Canada; dr. Gunnar Myhr - Trondheim, Norvegia etc.). Participanții, în număr de peste 200, provenind din Albania, Bulgaria, Croația, Slovacia, Ungaria, Republica Moldova, Ucraina, Yugoslavia, Turcia și, bineînțeles, în majoritate din România, au avut șansa de a se informa asupra realizărilor de ultimă oră privind diagnosticul și vizualizarea țesuturilor "moi", studii de metabolism "in vivo" și dinamica absorbției medicamentelor. Subiectul principal a fost tehnica Magnetic Resonance Imaging (MRI), care dă imaginea țesuturilor pe baza fenomenului de rezonanță magnetică nucleară a protonilor apei sau grăsimilor conținute de țesuturi. În funcție de cantitatea, dar și de "ambianța" acestor protoni, tehnica discerne între țesuturile normale și cele afectate. Alte prezentări au vizat aplicații ale spectroscopiei RMN în medicină, progrese în studiul metabolismului celular prin spectroscopie ^{17}O și ^{31}P, agenți de contrast pentru MRI. Ca un prim rezultat imediat în România, se va aduce un al doilea aparat MRI și se vor extinde aplicațiile aparatului RMN, existent deja, în medicină. Aceste tehnici moderne, de investigație, neagresive și precise, vor completa metodele clasice ale biofizicii și radiologiei clinice, dar vor necesita și o mai strânsă cooperare între fizicieni, chimiști și medici în beneficiul ființei umane. Participanții au apreciat efortul organizatorilor, al sponsorilor, al autorităților române nu numai în ceea ce privește calitatea științifică a manifestării, dar și în ceea ce am putea defini ca un efort pentru integrarea comunității științifice românești în circuitul mondial. A fost, de asemenea, o ocazie de a dezvălui oaspeților frumusețea zonei Brașovului și ospitalitatea poporului român.

LIGIA STOICA
GABRIELA OPROIU

Metode neconvenţionale de separare a ionilor metalici din sisteme apoase

1. Separarea Cu(II) prin ultrafiltrare (UF) şi flotaţie cu aer dispersat (DF)

C.Z.: 66.022:621.928.5

The paper is aligned to the actual efforts for the reuse of materials considering the metallic ions as impurities in the waste waters.
The results obtained on "model" systems for the separation of Cu(II) from diluted aqueous systems (10^{-6}–10^{-2} M) by ultrafiltration (UF) and dispersed air floatation (DF) are presented.
The possibility of applying the two methods for the recovery of Cu(II) is investigated.

Dezvoltarea societăţii umane a dus la apariţia unor dezechilibre în natură, care se răsfrâng şi asupra calităţii vieţii sub toate aspectele ei. Impactul întregii activităţi umane asupra apei (din natură) denaturează funcţia de factor de mediu a acesteia, făcându-o restrictivă pentru dezvoltarea socială, aspect care se pune în cazul resurselor de apă.

Sistemele apoase provenite din diverse industrii sau domenii ale activităţii economice şi sociale conţin poluanţi periculoşi, de natură organică şi anorganică ce reprezintă în numeroase cazuri un pericol pentru societate. Adeseori, metodele fizico-chimice aplicate pentru îndepărtarea poluanţilor din sisteme apoase devin limitate ca eficienţă. Acestora li s-au alăturat în ultimii ani procedee noi, bazate pe transferul de masă interfazic, cum sunt procesele de membrană, metodele de separare prin bule adsorptive, procedeele biologice ş.a.

Procedeele noi se aplică de multe ori în cadrul unor procedee continue, astfel încât să se ajungă la concentraţii ale agenţilor impurificatori sub limita admisă de legislaţia în acest domeniu.

Agenţii impurificatori solubili, de dimeniuni iono-moleculare şi coloidale, constituie, în unele cazuri, o sursă reală de substanţe utile, de aceea în ultimii ani se pune problema studiului unor procedee de depoluare recuperativă, în general procedee neconvenţionale.

Această lucrare se înscrie pe linia preocupărilor actuale de refolosire a materialelor, ţinând seama de prezenţa în apele reziduale a agenţilor impurificatori de tipul ionilor metalici, cu concentraţii până la 1 g/l, care reprezintă atât o sursă de poluare, cât şi de valorificare, şi se referă la separarea cantităţilor mici de Cu(II) din sisteme apoase prin ultrafiltrare (UF) şi flotaţie cu aer dispersat (DF). Rezultatele obţinute permit o evaluare comparativă a posibilităţilor de aplicare a celor două metode în depoluarea recuperativă a sistemelor apoase impurificate cu Cu(II).

Ultrafiltrarea (*UF*) este un proces de separare prin difuzie selectivă, printr-o membrană, a impurităţilor nedizolvate, forţa motrice fiind o diferenţă de presiune relativ scăzută (0,3-10 barri).

Procesul de ultrafiltrare se aplică la separarea unor impurităţi de tipul bacterii, viruşi, răşini, argile şi diverşi pigmenţi. Mecanismul predominant este cernerea selectivă prin pori. Respingerea unor substanţe depinde de forma şi configuraţia moleculară, mărimea şi flexibilitatea, cât şi de condiţiile de funcţionare.

O tratare simplă a curgerii printr-o membrană de UF consideră porii ca cilindri perfect circulari, perpendiculari pe suprafaţa membranei.

Prof. dr.LIGIA STOICA, ing. GABRIELA OPROIU, Universitatea Politehnică Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Fluxul de solvent J_a este proporţional cu gradientul de presiune şi invers proporţional cu rezistenţa membranei, conform ecuaţiei lui Poiseuille:

$$J_a = \frac{\Delta p}{R_m} = \frac{\varepsilon \cdot a^2 \cdot \Delta p \cdot S}{8 \cdot (T^o)^2 \cdot U \cdot \sigma_m} \quad , \; m^3/s$$

în care: R_m este rezistenţa membranei, N.S/m;

p - căderea de presiune în pori, N/m^2:

a - raza porului, m;

ε - porozitatea membranei, %;

S - suprafaţa membranei, m^2;

T^0 - factor de sinuozitate a porului, care descrie curgerea laminară într-un tub;

U - viscozitate solvent, N.s/m^2;

σ_m - grosimea membranei, m.

În această interpretare, se consideră că pierderile de sarcină la intrare şi ieşire sunt mici în raport cu rezistenţa în canalul porului. Ecuaţia poate fi îmbunătăţită prin includerea unui factor steric, care ţine seama de probabilitatea intrării unei molecule într-un por şi a unei distribuiri a dimensiunii porilor. Aceste corecţii nu descriu în întregime procesul real experimental. În cazul unei membrane reale intervin acţiuni de difuziune în interiorul fluidului, în pori şi de excludere a substanţei dizolvate prin forţe electrostatice sau van der Waals. Astfel, dimensiunea particulei nu determină în întregime desfăşurarea ultrafiltrării.

Eficienţa procesului se stabileşte prin determinarea fluxului de permeat F (1.m^{-2}.h^{-1}) şi a coeficientului de reţenţie a M_{aq}^{n+}, R (%). Reţenţia este definită prin relaţia:

$$R_i = \frac{C_{if} - C_{ip}}{C_{if}} \quad ,(\%)$$

în care: C_{if} este concentraţia substanţei în influent, mol.dm^{-3};

C_{ip} - concentraţia substanţei în efluent, mol.dm^{-3}.

Separarea directă a ionilor metalici, prin UF, cu membrane caracterizate prin pori de dimensiuni 0,002 - 10μm, este recomandată datorită concentraţiilor mici ale acestora în soluţii apoase (10^{-4} - 10^{-2} M). Prin complexarea ionilor metalici cu reactivi organici macromoleculari se formează compuşi cu dimensiuni mai mari, ce pot fi reţinuţi pe membrană. Literatura de specialitate indică ca agenţi complexanţi oligo-ε-caprolactama, acidul poliacrilic ş.a. [1-3].

Flotaţia este considerată de numeroşi cercetători, ca F. Sebba [4], R. Lemlich [5,6], ca metodă de perspectivă pentru separarea speciilor chimice care se află în fază apoasă în concentraţii mici, de ordinul 10^{-6} - 10^{-2} M, datorită unor caracteristici ca:

1) gama largă de substanţe de natură organică şi anorganică susceptibile de a fi separate prin acest proces;

2) eficienţa ridicată la concentraţii mici ale agenţilor poluanţi;

3) simplitatea şi economicitatea;

4) flexibilitatea echipamentelor care asigură procesul de separare;

5) posibilitatea prelucrării spumei în scop recuperativ;

6) consum redus de reactivi pentru formarea unor specii de tip hidroxo cu hidrofobie avansată şi greutate specifică mare.

Denumirea de flotaţie ionică a fost atribuită de F. Sebba [4] prin analogie cu flotaţia minereurilor, proces clasic de separare-concentrare aplicat în mineralogie.

Proces neconvenţional de separare, flotaţia constă în repartiţia unui component al fazei apoase între faza lichidă şi gazoasă, prin intermediul şi la interfaţa bulelor microdisperse ce constituie faza mobilă a sistemului. În procesul de separare prin flotaţie sunt importante proprietăţile fazelor participante: tensiunea superficială a fazei lichide, hidrofobia avansată şi densitatea mică a speciilor care se concentrează în spumă; omogenitatea dimensională a bulelor de gaz; viteza ascensională optimă pentru a asigura concentrarea în spumă a sistemului bulă-particulă.

În scopul modificării proprietăţilor superficiale ale particulelor în favoarea interacţiunii cu faza mobilă, se introduce în sistem COLECTORUL, o substanţă tensioactivă, cu catenă lineară (C≥6) şi cu grupare funcţională polară, prin care interacţionează cu componentul de separat, în general superficial inactiv, numit COLIGAND. Specia, care se formează prin interacţiunea colector-coligar, este superficial activă, şi, ca atare, prin intermediul fazei mobile, deci a fluxului de microbule, poate fi concentrat în partea superioară a coloanei de lichid.

Eficiența separării în flotația ionică se exprimă prin randamentul de separare, calculat cu relația:

$$R\,(\%) = \left(1-\frac{C_f}{C_o}\right)\cdot 100$$

unde C_o - este concentrația $M^{n+}{}_{aq}$ în proba inițială, mol.dm^{-3};

C_f - concentrația $M^{n+1}{}_{aq}$ în proba prelevată, mol.dm^{-3}.

Ionii metalici sunt prezenți în diferite sisteme apoase reale, în concentrații variabile 10-2000 mg/l. La valori mici ale *p*H, ei se află sub formă de aquacomplecși $[M(OH_2)_x]^{n+}$ stabili, forma hidratată concurând prin stabilitate cu produsul pe care l-ar forma cu colectorul.

Aplicarea flotației în sisteme solubile implică însă o competiție între diferiți ioni din soluție față de colector, ceea ce impune fie alegerea unor colectori cu acțiune selectivă, fie modificarea sarcinii ionilor prin formarea de specii polinucleare sau complecși.

Hidroxoaquaspeciile de tip polimer anorganic $[M_p(OH)_y(OH_2)_x]^{n_{p-y}}$ formate prin punți de OH și legăturile colaterale cu OH_2, sunt specii polinucleare care determină floconarea soluțiilor de $[M(OH_2)_x]^{n+}$ și apoi flotația lor.

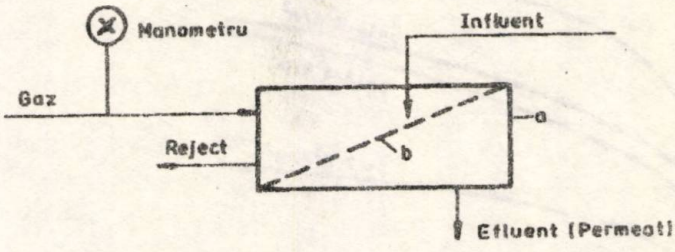
Partea experimentală

În cadrul cercetării experimentale s-au folosit următorii reactivi:

- soluție Cu(II) preparată prin cântărire din $CuSO_4$ p.a., de concentrație 10^{-6}M–10^{-2}M;
- NaOH soluție 6N, 2N, reactiv precipitant și regulator de *p*H;
- acid poliacrilic - ca agent de complexare a Cu(II), soluție 2N;
- acetatul de laurilamină 0,6 x 10^{-4}M, colector de flotație ;
- membrană de tip polisulfonă.

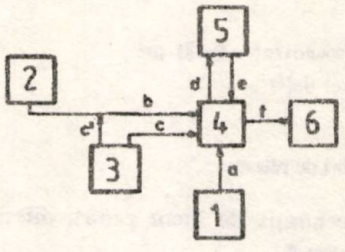
Aparate

- instalația de laborator de UF (conform schemei de principiu din figura 1)
- instalație de laborator pentru flotație (DF) (conform schemei din figura 2);
- pH-metru MV 85 pentru măsurarea pH
- spectrofotometru Perkin Elmer, model 300 cu lampă cu Cu pentru determinarea Cu(II) după separare.



a – modul de ultrafiltrare ; b – membrana de ultrafiltrare

Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru ultrafiltrare



a - gaz ; b - proba initiala ; c si c' - solutie colector ; d si e - spuma cu subiat ; f - produs inferior (proba dupa flotatie).

1–Sistem de aductie a gazului ; 2–Sistem de aductie a probei ; 3–Sistem de aductie a colectorului ; 4–Aparat separator (celula de flotatie) ; 5–Sistem de captare a spumei ; 6 – Sistem de evacuare a lichidului rezidual.

Fig. 2. Schema de principiu a instalației de flotație

Metodologie UF

Soluțiile apoase cu conținut în Cu(II) $5x10^{-4}$-10^{-2}M sunt introduse succesiv în vasul de alimentare și apoi în modulul de UF unde se contactează cu acidul poliacrilic, la diferite rapoarte molare. Pentru

fiecare experiment, se stabileşte presiunea de lucru şi se prelevează probe de 5 cm^3 la intervale de timp determinate, pentru determinarea pH şi Cu(II). Pentru sistemul Cu(II) - acid poliacrilic s-au studiat: influenţa *p*H, a presiunii, a concentraţiei ionului metalic.

Metodologie DF

Soluţii apoase cu conţinut în Cu(II) cuprins între 3.10^{-6}-1,5 . 10^{-3}M se tratează cu reactiv precipitant şi regulator din *p*H, apoi se tratează sub agitare cu colector şi se introduc în celula de flotaţie. În prealabil se porneşte fluxul gazos, se stabileşte debitul şi se face legătura cu celula de flotaţie, considerând timpul t_o=0. Se prelevează probe de 5 cm^3 la intevale de timp determinate. Probele prelevate se tratează cu H_2SO_4 1:1, se evaporă la sec, pentru îndepărtarea colectorului şi apoi se prelucrează în vederea determinării Cu(II) prin spectrofotometrie de adsorbţie atomică (la λ = 324,7 nm).

Pentru sistemul Cu(II)-L.A. s-a studiat influenţa *p*H, concentraţia ionului metalic, debitul de gaz, gradul de concentrare, reproductibilitatea separării şi preluării spumei.

Rezultate şi discuţii

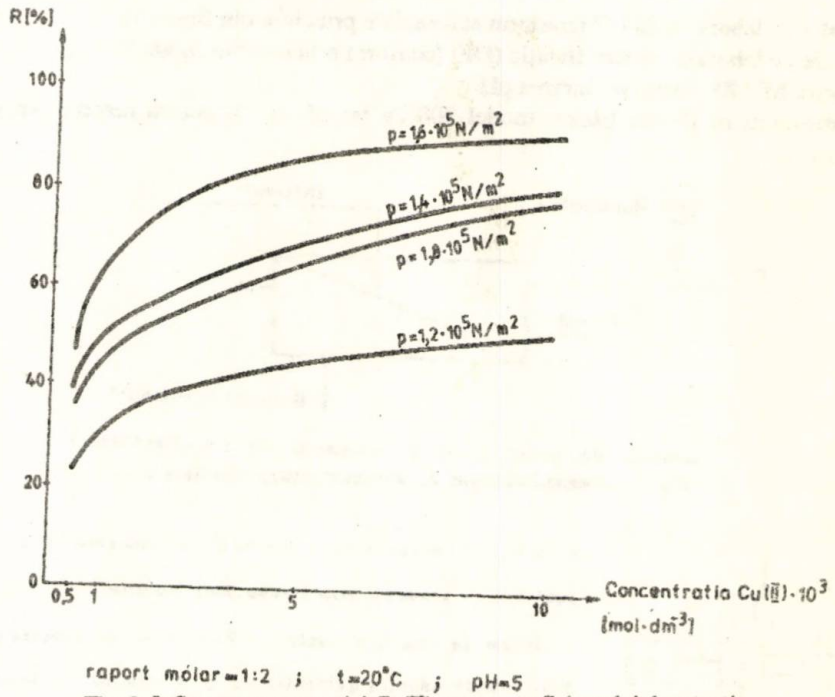
Separarea Cu(II) prin UF

În cercetarea efectuată privind separarea prin UF a Cu(II) s-au urmărit factorii ce concură la obţinerea unor eficienţe ridicate ale separării.

Influenţa concentraţiei iniţiale a Cu(II)

Soluţii de Cu(II), 5 . 10^{-4}–10^{-2} M s-au supus separării prin UF, menţinând constanţi parametrii: temperatura mediului ambiant ~20°C şi raportul molar de complexare Cu(II): acid poliacrilic 1:2 (conform datelor din literatură).

S-a lucrat la diferite presiuni: 1,2 x 10^5N/m^2; 1,4 x 10^5 N/m^2; 1,6 x 10^5 N/m^2; 1,8 x 10^5 N/m^2 şi s-a urmărit eficienţa procesului prin determinarea fluxului de permeat (l/m^2 x h) şi a coeficienţilor de reţenţie a Cu(II).



raport molar=1:2 ; t=20°C ; pH=5

Fig. 3. Influenţa concentraţiei Cu(II) asupra coeficientului de reţenţie

Variaţia coeficienţilor de reţenţie a Cu(II). în funcţie de concentraţia de lucru pentru diferite presiuni este prezentată în figura 3, iar variaţia fluxului de permeat în figura 4.

Se observă o creştere a coeficientului de reţenţie cu creşterea concentraţiei molare a ionilor de cupru. Eficienţa de reţenţie mică obţinută în cazul concentraţiilor mici de cupru se explică prin formarea unui număr redus de legături coordinative între acidul poliacrilic şi Cu(II), datorită diluţiei mari a soluţiilor testate.

La concentraţii mai mari de Cu(II) creşte posibilitatea coordinării Cu(II) - agent complexant.

Din figura 4 se observă o scădere a fluxului de permeat odată cu creşterea concentraţiei iniţiale a

Cu(II) pentru toate presiunile de lucru, fapt explicat prin creşterea viscozităţii soluţiei, generată mai ales de adaosul de complexant în raport molar 1:2.

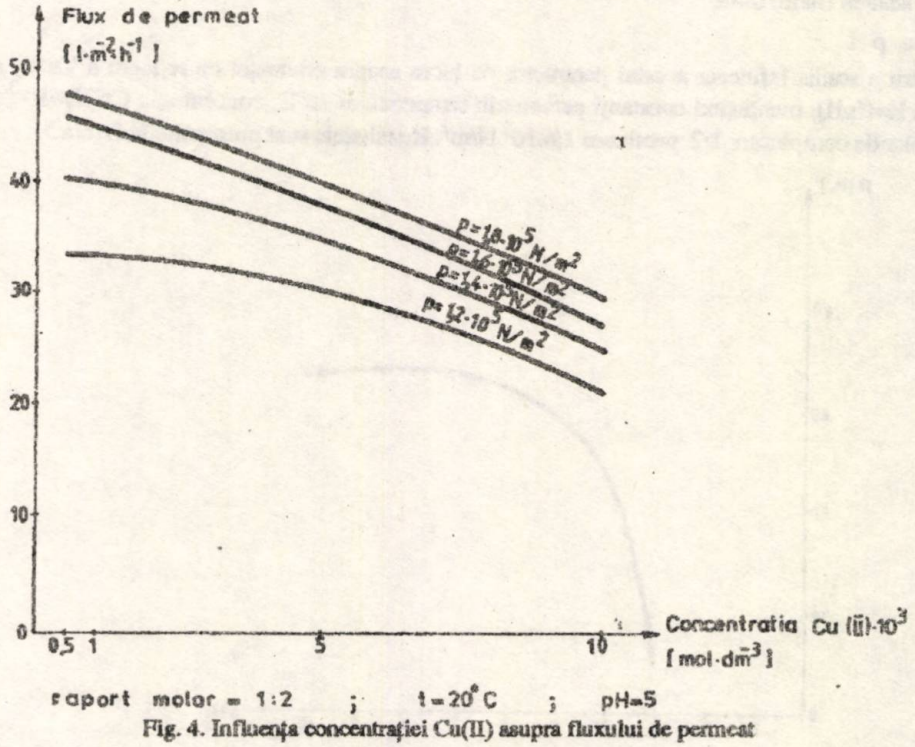


Fig. 4. Influenţa concentraţiei Cu(II) asupra fluxului de permeat

Influenţa raportului molar de complexare

Obţinerea unor coeficienţi de reţenţie mici a impus modificarea raportului molar de complexare Cu(II): acid poliacrilic pentru a studia influenţa acestuia asupra coeficientului de reţenţie, deşi literatura de specialitate recomandă ca optim pentru raportul molar de complexare valoarea 1:2, menţinând constanţi parametrii: temperatura mediului ambiant 20°C, concentraţia iniţială a Cu(II) 10^{-3} mol . dm^{-3}, presiunea 1,6 x 10^5 N/m^2, *p*H 5 (tabelul 1).

Tabelul 1

INFLUENŢA RAPORTULUI MOLAR DE COMPLEXARE ASUPRA EFICIENŢEI SEPARĂRII

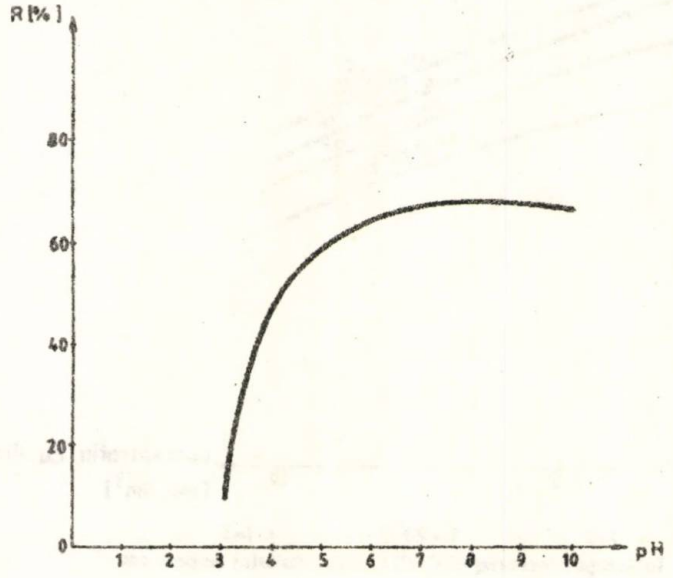
Raport molar de complexare Cu(II):acid	Flux de permeat $l.m^{-2}.h^{-1}$	Concentraţia Cu(II) la ieşire.10^3 mol.dm^{-3}	Coeficient de reţenţie, R, %
1:1	66,67	0,725	27,50
1:1,5	56,53	0,518	48,20
1:2	44,77	0,384	60,60
1:2,5	35,24	0,411	57,90
1:3	29,18	0,432	55,80
1:4	21,62	0,441	54,10

Se observă o creştere a coeficientului de reţenţie până la o valoare maximă ce corespunde raportului molar de complexare 1:2 şi o scădere la rapoarte de complexare mai mari, aceasta nefiind semnificativă. Valorile scăzute se explică prin gradul insuficient de polimerizare a acidului poliacrilic folosit. O scădere

accentuată a fluxului de permeat cu creşterea raportului molar de complexare se datorează creşterii viscozităţii soluţiei. Aplicarea unei creşteri a raportului de complexare nu se justifică, deoarece fluxul de permeat ar scădea foarte mult.

Influenţa pH

Pentru a studia influenţa acestui parametru de lucru asupra eficienţei de reţinere a Cu(II) s-a studiat dependenţa R=f(pH), menţinând constanţi parametrii: temperatura=20°C, concentraţia Cu(II)=10^{-3} mol.dm^{-3}, raportul molar de complexare 1:2, presiunea 1,6.10^5 N/m^2. Rezultatele sunt prezentate în figura 5.



raport molar = 1:2 ; t=20°C ; p=1,6·10^5N·m^{-2}; $C_{Cu(II)}$=10^{-3}mol·dm^{-3};

Fig. 5. Influenţa *p*H-ului asupra coeficientului de reţenţie

Se observă că fluxul de permeat se menţine constant. Coeficientul de retenţie are valori foarte mici la *p*H=3-5, probabil datorită interacţiei speciilor H_3O^+ cu acidul poliacrilic, ceea ce împiedică formarea legăturilor coordinative Cu(II)-agent complexant. La un *p*H=5 se observă o atenuare a acestor influenţe, valoarea coeficientului de retenţie se menţine aproximativ constantă, cu un palier la *p*H=5-10, ceea ce recomandă folosirea UF la $5 < pH < 10$.

Separarea Cu(II) prin flotaţie

Alegerea colectorului

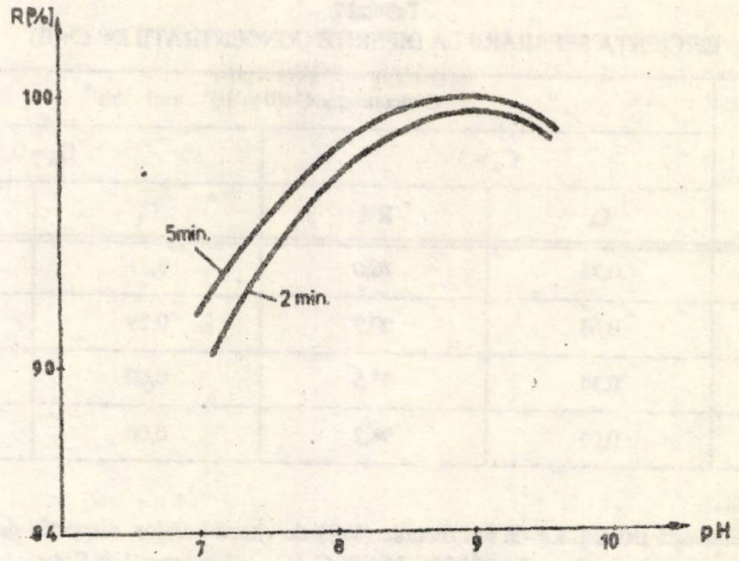
$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+$ CH_3COO^- (L.A.) prin azotul aminic poate funcţiona ca ligand pentru speciile Cu(II), iar prin lanţul hidrocarbonat poate influenţa proprietăţile superficiale ale speciilor formate, în sensul accentuării hidrofobiei lor. În cazul prezenţei în sistem a Cu(II) sub forma unor hidroxospecii polinucleare insolubile, LA ar putea interacţiona cu acestea formând complecşi insolubili separabili prin flotaţie.

Pe baza cercetărilor preliminare şi a datelor de literatură s-a considerat că raportul $C_c / C_o \leq 1$ permite obţinerea unor randamente de separare bune ale Cu(II) din soluţii diluate.

*p*H optim de flotaţie

Menţinând constant volumul probei (200 cm^3), concentraţia Cu(II) 3.10^{-4}M şi a colectorului ($C_c / C_o = 1$), debitul de gaz (14 cm^3/min) s-a urmărit eficienţa separării prin flotaţie la $pH \geq [7,10]$ pentru colectorul LA, în intervalul de timp 0-10 min. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 6 şi evidenţiază randamente R>99% în sistemul Cu(II) - LA la $pH \geq 9$.

Motivaţia structurală pentru aceste valori ale pH este formarea probabilă a unor compuşi coordinativi cu proprietăţi tensioactive [8]. Valoarea *p*H=9 se situează în domeniul de existenţă acido-bazic în care azotul este donor de electroni şi, ca atare, pledează pentru legătura coordinativă N-Cu(II) [10]. Studiul extracţiei Cu(II) în intervalul de timp 0-10 min, indică valori maxime ale randamentului de separare pentru timpul de flotaţie de 2-10 min, o creştere în continuare a timpului de flotaţie nu este justificată deoarece duce la redispersarea sublatului, chiar dacă spuma iniţial formată e compactă şi peliculară.



$C_{Cu(II)} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3} ; $C_c / C_{Co} = 1$; Debit gaz = 14 cm^3·min^{-1}

Fig. 6. pH-ul optim de flotație a Cu(II) cu colector L.A.

Concentrația colectorului (C_c)

Aspectul nestoichiometric al flotației la *p*H=9-9,5, a impus stabilirea concentrației minime de colector care să asigure randamente maxime de separare. În acest scop, s-au stabilit rapoarte C_c/C_{co} și s-a efectuat separarea prin flotație a Cu(II) în concentrație de 3.10^{-4}M la *p*H=9 pentru colectorul LA. S-a constatat că raportul optim C_c/C_{co} = 1/1,33. În afara acestui domeniu de valori, randamentele de separare ale Cu(II) sunt totuși ridicate (>80%) și pot fi aplicate în scopul valorificării Cu(II) din apele reziduale.

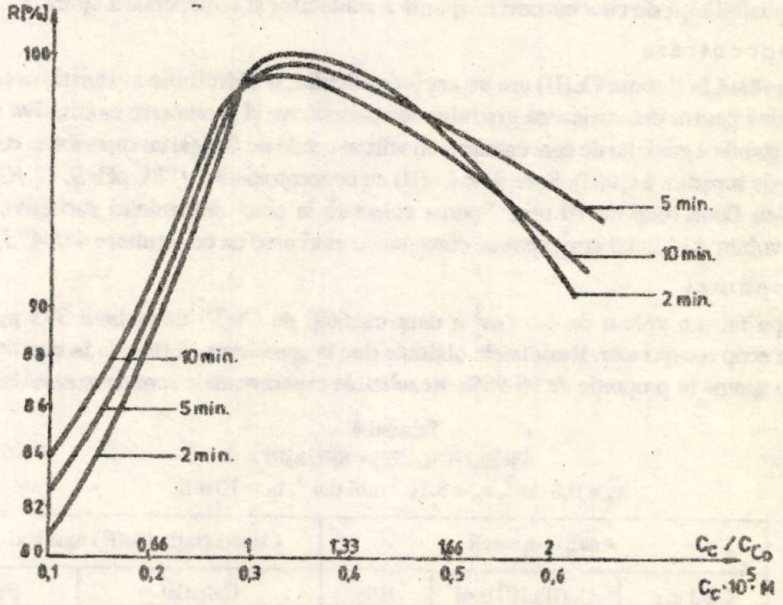


Fig. 7. Randamentele de separare a Cu(II) la diferite concentrații ale colectorului L.A.

Concentrația coligandului (C_{co})

Eficiența separării ionului Cu(II) la intervale de 1,2,10 min s-a determinat prin spectrofotometria de absorbție atomică, față de soluții etalon preparate riguros cu concentrații 0,05-5 μg/dm^3 [0,8 10^{-6} - 0,8 10^{-4}M].

Rezultatele obținute la flotația Cu(II) în domeniu de concentrații 3.10^{-6} - 9.10^{-4} *M* arată menținerea eficienței separării la valori ridicate (>90%) cu observația că timpul de flotație crește de la 5 la 10 min odată cu scăderea concentrației de Cu(II) la 3.10^{-6}M.

În tabelul 2 se prezintă rezultatele pentru sistemul Cu(II) - LA în domeniul de concentrații 3.10^{-6} - 3.10^{-4}, *p*H = 9, C_c / C_{co} =1.

Tabelul 2

EFICIENȚA SEPARĂRII LA DIFERITE CONCENTRAȚII DE Cu(II)

Timp, min	Concentrația Cu(II) . 10^4 . mol . dm^{-3}			
	$C_o = 3$		$C_o = 0,3$	
	C_t	R%	C_t	R%
1	0,75	76,0	0,31	99,0
2	0,63	80,3	0,23	99,3
5	0,14	95,5	0,00	100,0
10	0,06	98,2	0,08	99,8

Debitul de gaz

Studiul dependenței extracțiilor de ion metalic (%R) de viteza bulelor, respectiv dedebitul de gaz, s-a efectuat pe soluții cu concentrația $C_{co} = 3.10^{-4}$M la *p*H = 9, $C_c/C_{co} = 1$ în timpul de flotație t = 5 min (tabelul 3).

Tabelul 3

RANDAMENTUL DE SEPARARE LA DIFERITE DEBITE DE GAZ

Debit, $cm^3\ min^{-1}$	10	14	19	22	25
R, %	96,8	99,8	97,5	94,5	92,0

Debitul de gaz optim trebuie să asigure concentrația sublatului într-o spumă densă cu aspect pelicular. Rezultatele experimentale arată că la debite mai mari de 20 cm^3/min, randamentele de separare scad, datorită imposibilității de concentrare în spumă a sublatului și redispersării spumei.

Gradul de concentrare

Spuma rezultată la flotația Cu(II) are un aspect pelicular, o hidrofobie avansată, ceea ca favorizează separarea cantitativă pentru determinarea gradului de concentrare și prelucrare cantitativă a spumei.

În vederea stabilirii gradului de concentrare s-au utilizat celule de flotație cu capacitatea de 400 și 2000 cm^3 în condiții optime de separare a Cu(II). Soluții de Cu(II) cu concentrația 3.10^{-6}M, *p*H=9, $C_c/C_{co} = 1$ și debit de 14-16 cm^3/min s-au flotat timp de 10 min. Spuma colectată la cinci determinări succesive pentru sistemul Cu(II)-LA are un volum de 4,2-4,5 cm^3, ceea ce corespunde unui grad de concentrare 445-475, când $R = 98\%$.

Prelucrarea spumei

Concentrația într-un volum de 4-6 cm^3 a unor cantități de Cu(II) de ordinul 395 μg, a dus la ideea folosirii spumei în scop recuperator. Rezultatele obținute duc la aprecierea că flotația în condiții optime asigură regăsirea Cu(II) în spumă în proporție de 95-98%. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

PRELUCRAREA SPUMEI

$v_s = 0,8\ dm^3$, $c_o = 3.10^{-4}$ mol dm^{-3}, $t_f = 10$ min

Cu(II) inițial.10^5 mol	Analiza spumei			Concentrația Cu(II) rezidual 10^5 mol.dm^{-3}	
	CuO mg	Cu(II).10^5 mol	R%	Calculat	Experimental
25	18,5	23,1	92,5	1,9	1,6
25	17,6	22,0	88,0	2,9	2,8
25	19,1	23,8	95,4	1,3	0,8
25	18,8	23,4	94,0	1,6	1,3
25	19,8	24,7	99,0	0,3	0,8

Concluzii

Pe baza cercetării efectuate se pot face câteva observaţii privind eficienţa separării Cu(II) din soluţii apoase prin procedeele de ultrafiltrare şi flotaţie DF.

În soluţii apoase Cu(II) cu număr de coordinaţie N.C.=4 are tendinţa de a forma compuşi coordinativi. În ambele metode, procesul de separare se bazează pe afinitatea Cu(II) faţă de donorii de electroni.

La UF, în varianta studiată în lucrare, Cu(II) formează cu electronii neparticipanţi ai atomilor de oxigen din molecula acidului acrilic covalenţe coordinative, la valori ale *p*H mai mari decât 5.

În mod similar, în procesul de flotaţie, în varianta studiată a lucrării, s-a constatat că la *p*H=9, azotul aminic din molecula de laurilamină este donorul de electroni, formându-se hidroxoaminospecii complexe cu legături coordinative N-Cu(II).

Ambele metode se aplică pentru separarea concentraţiilor mici de Cu(II), la UF 10^{-4}-10^{-2}M, iar flotaţie 10^{-6}-10^{-4}M.

La UF, instalaţia folosită este simplă, implică consum redus de energie datorită presiunilor scăzute de lucru (1-10 barr) şi permite recuperarea apei în proporţie de 85-90%, cu posibilitatea de reutilizare. Reactivii utilizaţi trebuie să aibă masă moleculară mare, să fie uşor solubili în apă şi să aibă capacitatea de a fixa ionii metalici prin coordinare sau prin alte tipuri de legături. Acumularea substanţei dizolvate pe membrană împiedică trecereea solventului şi constituie unul dintre dezavantajele procedeului. Acidul poliacrilic obţinut prin polimerizarea acidului acrilic cu ajutorul radiaţiilor implică costuri ridicate, iar membranele folosite sunt scumpe.

Separarea prin flotaţie ionică DF presupune un consum mic de colector, instalaţii simple şi economice, existând posibilitatea prelucrării spumei cu recuperarea componenţilor. La *p*H=9 se pot atinge randamente R≥99%, reducându-se cantităţile de Cu(II) sub limitele admise. Prin prelucrarea spumei rezultate la flotaţia cu reactiv colector L.A. se pot obţine sublaturi care, la calcinare, formează oxizi. Studiul sistematic aplicat pe sisteme model Cu(II)-LA poate fi aplicat şi altor sisteme M^{n+}_{aq} - colector (agent complexant).

Bibliografie

1. HWANG., S.T. şi KAMMERMEYER, K., Membranes in Separations, Wiley - Interscience Publication, SUA, 1975
2. *** Laboratory Filtration - Sartorius, 1986/1987
3. WEBWR, W., Physichochemical Process for Water Cality Control Wiley - Interscience Publication, SUA,1972
4. SEBBA, F., Ion Flotation Elseveyer, New York, 1962
5. LEMLICH, R., Ind. and Eng.Chem., 60, nr. 10, 1968, p.16
6. LEMLICH, R., Adsorptive Bubble Separation Techniques, Academic Press, Londra,1972
7. RUBIN, J.A. şi JOHNSON, J.D., Analyt. Chem. 19, nr. 3, 1967, p. 298
8. STOICA, L., Teza de doctorat, Inst. Politehnic Iaşi, 1978
9. POPA, G. şi colaboratorii, Analiză chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969
10. STOICA. L. şi colaboratorii, Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 5, 1980, p. 454

Intrat în redacţie: 21. XII.1995

DAN RUSU
ALEXANDRU CĂLIN IOSOF
IOANA IACOMI

EXSEPG - Sistem expert pentru sinteza sistemelor generale de separare difuzională din fază gazoasă

C.Z.: 62:66.066

The synthesis of diffusional general systems for the separation of multicomponent mixtures in gaseous phase (sequence and separation methods determination) is a combinatorial problem of large dimensions; it may be solved by using expert knowledge of the field incorporated in an Expert System named EXSEPG.
The design models used, the project of system architecture and the results obtained using EXSEPG are described.

Sistemele de proces moderne din industria chimică, în cea mai mare parte, sunt sisteme complexe, conținând un număr mare de subsisteme. Dificultatea principală în generarea schemelor tehnologice ale proceselor (sinteza structurii acestora) este aceea că există un număr foarte mare de aranjamente ale echipamentelor și că o examinare a fiecăruia dintre acestea, chiar utilizând un simulator de proces, nu este posibilă. De exemplu, pentru un amestec de alimentare format din șapte componenți, numărul de scheme de rectificare diferite pentru obținerea produselor formate dintr-un singur component este de 132; luând în considerare, de exemplu, 10 tipuri de procese de separare posibile, numărul de secvențe diferite crește la 132 000 000. Aplicarea tehnicilor de optimizare convențională care manipulează variabile discrete (reprezentând legăturile dintre utilaje) este, în general, limitată la probleme de dimensiuni mici.

Sinteza sistemelor de separare din ingineria chimică reprezintă o subproblemă a problemei mai generale a sintezei întregului proces și, datorită dimensiunilor combinatorii mari a acesteia, necesită tehnici speciale, eficiente de rezolvare.

Situația pe plan mondial în domeniul sintezei sistemelor de separare în ingineria chimică

H.H.Erdmann și colaboratorii [1] au elaborat un Sistem Expert de proiectare, denumit REKPERT, pentru sinteza sistemelor de coloane de rectificare pentru separarea amestecurilor multicomponente pe baza unor modele calitative ale cunoașterii domeniului.

Deși procesul de rectificare reprezintă baza separărilor industriale, există numeroase situații în care sunt de preferat alte metode de separare; problema industrială mai generală a sintezei sistemelor de separare în fază lichidă sau în fază gazoasă utilizând metode de separare diferite reprezintă o problemă care necesită cunoașterea intensivă a domeniului și căreia i s-a dat puțină atenție în literatura de specialitate.

H.H.Erdmann și colaboratorii [2] descriu un sistem expert denumit PROSPERT, elaborat la Universitatea din Dortmund, Germania, pentru sinteza proceselor de separare, utilizând modele calitative ale cunoașterii domeniului.

În referința bibliografică [3] se descrie un Sistem expert pe bază de cunoaștere, denumit SSAD, orientat pe taskuri, utilizat pentru alegerea metodelor de separare și a secvenței optime a acestora pentru amestecurile lichide multicomponente. Cunoașterea expertă de proiectare este organizată într-un sistem structurat, denumit "Ierarhia sintezei separărilor", care împarte problema de sinteză generală în subprobleme sau taskuri, rezolvate independent.

O extindere a sistemului expert SSAD pentru sinteza secvențelor de separare a amestecurilor multicomponente în fază gazoasă este descrisă în [4].

Dr.ing. DAN RUSU, ing. ALEXANDRU CĂLIN IOSOF - SOFTWARE ITC S.A., București;
ing. IOANA IACOMI, Petrodesign S.A. București

Formularea problemei de sinteză a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente din fază gazoasă

Problema de sinteză a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente gazoase este similară cu cea a sintezei proceselor de separare a amestecurilor lichide şi se poate enunţa astfel [3]:
Se dau:

1. un amestec gazos N-component;
2. date de proprietăţi fizice ale amestecului;
3. specificaţiile de produse;
4. o listă de tehnici de separare potenţiale.

Se cere să se determine metodele şi secvenţele de separare care:

1. produc produsele dorite cu puritătile dorite;
2. au ca rezultat costuri de separare minime;
3. au ca rezultat un număr limitat, mic, de scheme fezabile ale procesului.

Şi în cazul separării amestecurilor multicomponente gazoase se poate aplica ecuaţia Thompson-King [5], care leagă numărul de componenţi N de separat prin M metode de separare diferite de numărul secvenţelor posibile, S:

$$S = \frac{[2(N-1)]!}{N!\,(N-1)!} M^{N-1} \qquad (1)$$

De exemplu, pentru un amestec de alimentare de şase componenţi, utilizând opt metode de separare potenţiale, sunt posibile 1 376 256 de secvenţe de separare.

În vederea reducerii dimensiunii problemei de sinteză a schemelor optime de separare a amestecurilor multicomponente gazoase a fost elaborat sistemul expert EXSEPG (sistem EXpert pentru sinteza SEParărilor din fază Gazoasă).

Au fost luate în considerare opt metode de separare potenţiale, conform celor indicate în [4] şi anume: Separarea prin membrane permeabile, conversia catalitică în două variante (oxidarea şi hidrogenarea), absorbţia fizică, absorbţia chimică, distilarea criogenică, adsorbţia pe site moleculare, adsorbţia de echilibru şi condensarea.

Separarea amestecurilor gazoase reprezintă o activitate importantă în multe procese din industria chimică, ca de exemplu: îndepărtarea urmelor de solvenţi şi a gazelor toxice din fluxurile de proces care se elimină în atmosferă (pentru a răspunde condiţiilor de puritate a mediului), recuperarea bioxidului de carbon pur şi a metanului pur din gazele de fermentaţie etc.

Similar cu sinteza separărilor amestecurilor lichide, problema generală de sinteză a amestecurilor gazoase implică subproblemele de alegere a secvenţei şi cea de alegere a metodei. În afară de această asemănare, specificul problemei de sinteză pentru amestecurile gazoase este diferit de cel al problemei corespunzătoare pentru amestecurile lichide: în timp ce alegerea metodei de separare pentru amestecurile lichide este orientată spre rectificare, pentru separarea gazelor nu există o astfel de metodă favorizată, ci mai multe metode de separare care pot concura favorabil. În plus, alegerea unei metode depinde în mare măsură de cerinţele specifice ale procesului, ca de exemplu de cantitate şi de gradul de separare dorit, în timp ce, la amestecurile lichide, adeseori factorul predominant este reprezentat de caracteristicile chimice ale componenţilor de separat [4].

Principii de proiectare ale Sistemului expert EXSEPG

La elaborarea Sistemului expert EXSEPG au fost luate în considerare unele principii specifice de proiectare ale sistemului, după cum urmează:

Proiectarea Sistemului expert orientat pe taskuri

Abordarea orientată pe taskuri a proiectării unui sistem expert reprezintă o strategie de organizare a cunoaşterii explicite bazată pe următoarele premise [6]:

a. O problemă complexă se poate descompune în tipuri de probleme principale (denumite taskuri); o problemă de dimensiuni mari poate fi compusă din mai multe taskuri interconectate.
b. Cunoaşterea domeniului se codifică în blocuri de cunoaştere, fiecare bloc rezolvând un singur task.
c. Taskurile pot fi asamblate într-o ierarhie structurată, care rezolvă problema complexă generală.

Taskurile la nivelele cele mai înalte ale ierarhiei sunt mai abstracte, iar cele de pe nivelele inferioare sunt mai concrete; această comportare a sistemului reflectă comportarea unui expert uman, care se concentrează la început asupra aspectelor majore ale problemei și amână rezolvarea detaliilor de pe nivelul inferior al ierarhiei pentru un stadiu ulterior.

Ierarhia sintezei separărilor

Descompunerea problemei complexe de sinteză a sistemelor de separare din fază gazoasă și structurarea cunoașterii domeniului sunt reflectate în Ierarhia sintezei separărilor, prezentată în [4] și care simulează abordarea utilizată de un proiectant uman expert.

În figura 1 se arată această ierarhie, care stă la baza structurării cunoașterii EXSEPG.

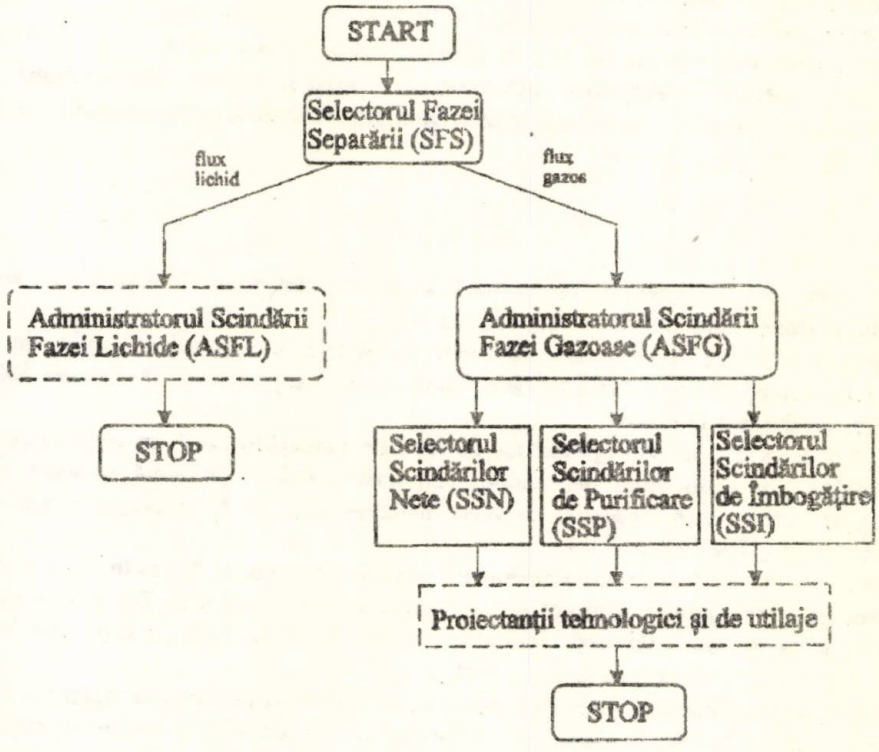


Fig. 1. Ierarhia sintezei separărilor

Fiecare bloc reprezintă un task bine definit și care funcționează în esență independent. Întrucât EXSEPG lucrează asupra fluxurilor gazoase (determină variante optime de sisteme de separare în fază gazoasă), ramura care lucrează asupra fluxurilor lichide nu este parcursă, fiind prezentată anterior [7,8].

Ierarhia prezentată în figura 1 constă din trei tipuri de taskuri:

a. administratorul: determină secvența preliminară;

b. selectorul: alege metoda și faza de separare;

c. proiectantul: proiectează echipamentul de separare (figurat punctat în figura 1 - nu face obiectul lucrării).

Se descriu în continuare taskurile din Ierarhia sintezei separărilor amestecurilor gazoase.

Selectorul Fazei Separărilor

La nivelul cel mai înalt al ierarhiei se găsește Selectorul Fazei Separării (SFS). Acesta utilizează punctele normale de fierbere ale componenților pentru a determina dacă este necesar un sistem de separare din fază gazoasă sau lichidă, urmărindu-se două scopuri:

a. împărțirea fluxului de intrare în subfluxuri de componenți gazoși și lichizi, reducându-se astfel dimensiunea problemei de determinare a secvenței; aceasta duce la o reducere considerabilă a efortului de calcul.

b. reducerea dimensiunii problemei de alegere a metodei de separare, aceasta prin separarea metodelor specifice gazelor de cele specifice lichidelor.

Administratorul Scindării Fazei Gazoase

Acest task efectuează o determinare preliminară a secvenței separărilor, ținând seama de următoarele:

- existența unor componenți speciali cu acțiune corosivă, periculoasă, toxică, cu reacție chimică, existența unor impurități indezirabile; acești componenți se elimină cât mai repede din sistem (se pun la începutul secvenței de separări în fază gazoasă);
- sinteza restului schemei de separări: secvența este dată de ordinea descrescătoare a compozițiilor amestecului de alimentare (o soluție) sau de ordinea crescătoare a factorilor de bilanțare (altă soluție), ambele criterii având drept obiectiv reducerea în aval a încărcării sistemului de proces analizat.

Fiecare scindare potențială din secvența preliminară determinată de Administratorul Scindării Fazei Gazoase (ASFG) ca mai sus este reevaluată de către unul din taskurile: Selectorul Scindărilor Nete, Selectorul Scindărilor de Purificare sau Selectorul Scindărilor de Îmbogățire; alegerea între cei trei selectori se face pe baza cerințelor specifice procesului (concentrația și gradul dorit de separare).

Selectorii Schimbărilor Nete / de Purificare / de Îmbogățire

O metodă de separare dată poate realiza o separare între oricare dintre componenți (denumiți componenți cheie) pentru care o proprietate caracteristică a metodei diferă semnificativ.

Strategia adoptată de EXSEPG, asemănătoare celei din referința bibliografică [4] utilizează liste ordonate de proprietăți, care ordonează componenții după mărimea proprietății caracteristice a metodei de separare corespunzătoare.

În tabelul 1 se arată metodele de separare ale amestecurilor gazoase utilizate și proprietățile lor caracteristice.

Tabelul 1

METODE DE SEPARARE ȘI PROPRIETĂȚI CARACTERISTICE

Metoda de separare	Proprietatea caracteristică
1. Membrane permeabile	Permselectivitatea membranei
2. Conversia catalitică	Familia chimică
3. Absorbția fizică	Selectivitatea absorbantului
4. Absorbția chimică	Familia chimică
5. Distilarea criogenică	Volatilitatea relativă
6. Adsorbția pe site moleculare	Diametrul cinetic al moleculei
7. Adsorbția de echilibru	Încărcarea de echilibru a adsorbantului
8. Condensarea	Volatilitatea relativă sau diferența între punctele de fierbere

Pentru fiecare scindare preliminară determinată de ASFG se explorează listele ordonate de proprietăți corespunzătoare metodelor de separare analizate de Selector: se determină metoda de separare și noua pereche de componenți cheie corespunzători. Acest lucru este efectuat de către unul din cei trei Selectori de amestec:

a. Selectorul Scindărilor de Îmbogățire (SSI): utilizat pentru analiza separărilor de îmbogățire. O separare de îmbogățire se definește ca o separare care are ca rezultat mărirea concentrației uneia sau a mai multor specii în unul din fluxurile de produs și epuizarea aceloraşi specii din celălalt flux de produs; nu se obține nici puritate înaltă, nici recuperare înaltă a componentului [4].

b. Selectorul Schimbărilor Nete (SSN): utilizat pentru separări nete (sharp). O separare netă are ca rezultat două fluxuri de produs de puritate și recuperare înalte.

c. Selectorul Scindărilor de Purificare (SSP): utilizat pentru analiza separărilor de purificare. O separare de purificare constă din îndepărtarea uneia sau mai multor impurități de concentrație scăzută din fluxul de alimentare. O separare de purificare are ca rezultat un produs de puritate foarte înaltă; este sau nu este de dorit a se recupera impuritățile separate. În unele cazuri, o separare de îmbogățire poate fi cuplată cu o etapă de purificare pentru a se atinge gradul înalt de separare dorit (de exemplu: absorbția fizică urmată de absorbția chimică). O impuritate de concentrație scăzută se definește ca un component sau un grup de componenți a căror concentrație este sub 0,02 (fracție molară) [4].

Metodele de separare luate în considerare de cei trei Selectori de amestec, precum și proprietățile lor caracteristice sunt arătate în tabelul 1.

Domeniul de cunoaştere al EXSEPG

Baza de cunoştinţe

Baza de cunoştinţe a Sistemului expert EXSEPG se compune din reguli, definiri, fapte şi date.

A. Regulile euristice reprezintă o formă comprimată a experienţei în domeniu, dobândită de către expertul uman pe parcursul unei practici îndelungate, reguli care în cele mai multe cazuri s-au dovedit corecte şi avantajos de aplicat, fără a avea însă caracter de lege.

Regulile euristice utilizate, care au fost selecţionate din literatura de specialitate [4] sau au rezultat din discuţiile cu specialişti în procesele de separare, au fost structurate ca reguli de producţie (clauza IF... THEN) şi grupate în blocuri de reguli, fiecare bloc rezolvând un singur task.

Vor exista deci cinci blocuri de reguli, corespunzătoare Selectorului Fazei Separării (SFS), Administratorului Scindării Fazei Gazoase (ASFG), Selectorului Scindărilor Nete (SSN), Selectorului Scindărilor de Purificare ((SSP) şi Selectorului Scindărilor de Îmbogăţire (SSI).

Un exemplu de regulă utilizată:

IF se separă un component cu acţiune toxică

AND poziţia de început a secvenţei este liberă

THEN separarea respectivă se pune în această poziţie

Selectarea domeniului (blocului activ de reguli) se efectuează cu ajutorul unor metareguli, ca de exemplu:

IF concentraţia (fracţia molară) a componentului cheie uşor în amestec < 0,02

OR concentraţia componentului cheie uşor în amestec ≥ 0,98

THEN analiza scindării se face de către Selectorul Scindărilor de Îmbogăţire (SSI)

Baza de cunoştinţe a EXSEPG conţine 107 reguli, alcătuind Baza de reguli.

B. Definiri

În baza de reguli a EXSEPG apar unele definiri general valabile, ca de exemplu:

– Două domenii pentru punctele de fierbere normale (PFN):
  - PFN < -20°C: componentul este gazos şi este analizat de ASFG (Administratorul Scindării în fază Gazoasă);
  - PFN ≥ -20°C: componentul este lichid sau de tranziţie gaz-lichid şi este analizat de ASFL (Administratorul Scindării în Fază Lichidă).

– O separare este considerată:
  - netă (sharp): scindarea componentului cheie uşor ≥ 9,0 sau < 0,111;
  - de purificare: fracţia molară a componentului cheie uşor < 0,02 sau ≥ 0,98.

– Produs cu puritate extremă înseamnă o concentraţie a impurităţii sub 100 ppm.

– Componenţi de formă/dimensiune similară înseamnă componenţi cu diferenţe între diametrele moleculelor ≤ 0,34 Å

C. Fapte şi date

Această categorie de mărimi apare în Baza de reguli, fiind date specifice ale componenţilor amestecurilor de lucru sau ale procesului de separare, ca de exemplu:

- Puncte, respectiv domenii de fierbere ale componenţilor puri şi ale fracţiilor de produse.
- Date de alimentare în sistem: componenţi, debite, fracţii molare, temperaturi şi presiuni.
- Cerinţe de puritate şi specificaţii ale fluxurilor de produse.

Cunoaşterea procedurală

a. Calculul constantelor de echilibru lichid – vapori

Intervin în calculul volatilităţilor relative ale componenţilor şi în calculul punctelor de fierbere/rouă ale amestecurilor multicomponente. Pentru presiuni moderate se utilizează o relaţie de forma:

$$K_i(T,P) = 10^{(A_i/T^2 + B_i/T + C_i)} \times P_{ref}/P \qquad (2)$$

unde:

P_{ref} reprezintă o presiune de referinţă la care au fost calculaţi coeficienţii A_i, B_i şi C_i, ata;

P - presiunea de lucru, ata;

T - temperatura la care se calculează constanta de echilibru, K.

Se utilizează şi altă relaţie pentru calculul constantei de echilibru, de forma ecuaţiei Antoine:

$$K_i(t,P) = 10^{(A_i - B_i/(C_i+t))} \times P_{ref}/P \tag{3}$$

unde t reprezintă temperatura (°C), iar coeficienţii A_i, B_i şi C_i, proprii componenţilor, sunt diferiţi de cei din ecuaţia (2).

b. Calculul punctelor de fierbere şi de rouă

Cele două ecuaţii stoichiometrice, care trebuie satisfăcute pentru aflarea soluţiilor în cazul condiţiei punctului de fierbere, respectiv de rouă, sunt următoarele:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = \sum_{i=1}^{n} K_i x_i = 1 \tag{4}$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i / K_i = 1 \tag{5}$$

Temperatura se calculează în mod interativ, printr-un proces de extrapolare, pornind de la o compoziţie şi o temperatură existentă, până ce se verifică ecuaţia (4) pentru punctul de fierbere sau ecuaţia (5) pentru punctul de rouă (în limitele unei erori mici, admisibile, a sumelor compoziţiilor faţă de unitate).

Reguli de rescriere

Un mod convenabil de vizualizare a diferitelor faze de rezolvare a problemei îl constituie reprezentarea descrierilor de stare sub formă de şiruri, transformările acestora utilizând aşa-numitele reguli de rescriere.

Ca regulă de rescriere este utilizată: "introducerea caracterului '/' între codul componentului cheie uşor şi cel greu între care se face scindarea, restul şirului rămânând nemodificat".

Arhitectura sistemului EXSEPG

Arhitectura sistemului este bazată pe modelul de agendă, ceea ce conferă acesteia o arhitectură simplă şi generală, care facilitează interacţiunea fragmentelor de cunoştinţe.

Agenda este alcătuită dintr-o serie de înregistrări de activare ale surselor de cunoştinţe asociate obiectelor sau relaţiilor ce descriu universul problemei de rezolvat.

Sursele de cunoştinţe reprezintă entităţi de informaţie care rezultă din interpretarea decompoziţiei universului problemei. O sursă de cunoştinţe este alcătuită din mai multe fragmente care îndeplinesc rolurile de: scut de activare, scut de execuţie şi corp.

Sursele de cunoştinţe sunt create prin prototipuri. Un prototip conţine referinţe către sursele de cunoştinţe, referinţe ce constituie descriptorii acesteia.

Mecanismul de control al agendei este de tipul înlănţuire înainte (forward chaining), care prezintă următoarele particularităţi:

- orientarea controlului este direcţionată prin scopuri indicate explicit sau prin metareguli;
- unificarea logică a cunoştinţelor se face prin compararea informaţiilor din precondiţiile regulilor cu cele existente în spaţiul de lucru.

Controlul activării şi execuţiei surselor de cunoştinţe se realizează prin intermediul surselor de activare. Orice înregistrare de activare din agendă poate fi executată numai dacă scutul de activare permite aceasta. Ea poate fi implicit sau explicit distrusă, poate fi suspendată sau reluată, sau i se poate modifica prioritatea.

Sistemul, pe lângă nucleul de control bazat pe agendă, conţine şi alte module necesare interfaţării acestui nucleu cu lumea exterioară.

Aceste module, împreună cu interconectările lor sunt prezentate în figura 2.

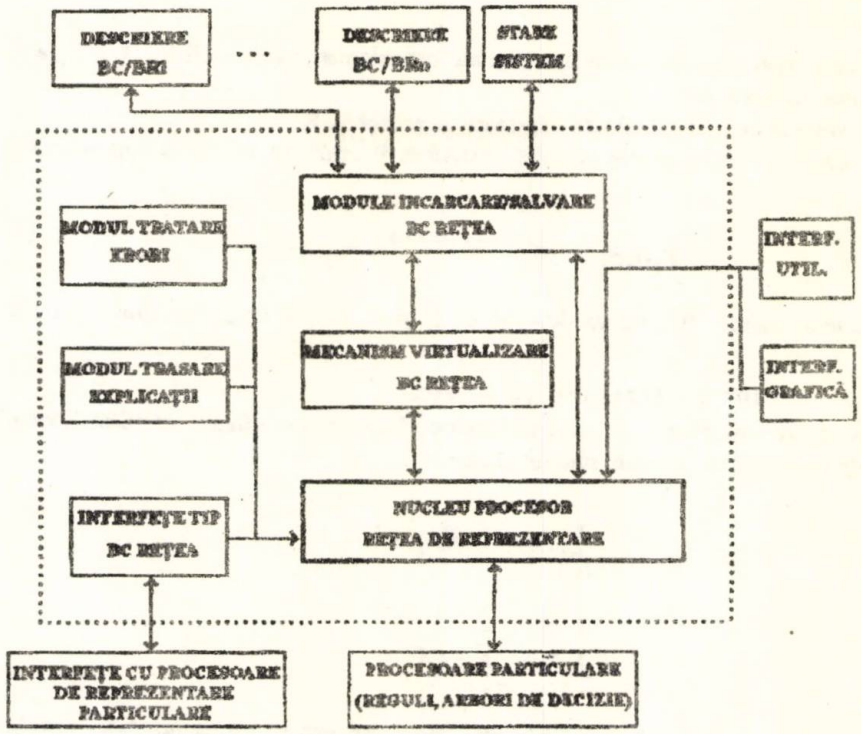


Fig. 2. Structura sistemului de module

Se descriu în continuare funcţiile modulelor din figura 2:

- MODULE DE ÎNCĂRCARE/SALVARE BC REŢEA - încarcă şi salvează pe disc fişierele ce descriu baza de cunoştinţe BC şi starea sistemului;
- MECANISM VIRTUALIZARE BC REŢEA - gestionează spaţiul virtual de memorie pentru descrierea obiectelor din baza de cunoştinţe;
- NUCLEU PROCESOR REŢEA DE REPREZENTARE - conţine programele de bază ale sistemului expert, programe ce gestionează întreaga activitate a sistemului;
- INTERFAŢA TIP BC REŢEA - realizează funcţiile necesare iniţializării şi execuţiei proceselor de inferenţă ce iau naştere ca urmare a activării surselor de cunoştinţe;
- INTERFEŢE CU PROCESOARE DE REPREZENTARE PARTICULARE - selectează anumite sarcini ce trebuie realizate în mod independent şi le alocă unor procesoare particulare;
- PROCESOARE PARTICULARE - execută sarcinile planificate pentru ele de către interfaţa cu procesoare de reprezentare particulare;
- MODUL DE TRASARE EXPLICAŢII - conţine funcţiile ce permit investigarea stării sistemului la un moment dat cât şi găsirea lanţului de motive care au dus la un rezultat;
- MODUL DE TRATARE ERORI - realizează tratarea situaţiilor care duc la o eroare, afişând totodată un mesaj care explică natura erorii;
- DESCRIERE BC TASK - fişier care conţine descrierea structurilor de date din baza de cunoştinţe, specifice fiecărui task;
- STARE SISTEM - fişier care conţine totalitatea informaţiilor despre starea sistemului la un moment dat;
- INTERFAŢA UTILIZATOR - pachet de programe care realizează dialogul cu utilizatorul prin intermediul meniurilor;
- INTERFAŢA GRAFICĂ - programe care completează interfaţa cu utilizatorul, realizând desenarea grafică a elementelor sistemului.

Sistemul complex de programe care alcătuieşte EXSEPG a fost implementat utilizând mediul de programare Borland C++, pe un calculator personal PC-AT compatibil IBM, sub sistemul de operare MS-DOS v3.xx sau superioară.

Un mod avantajos de lucru cu EXSEPG îl constituie modul de lucru în reţea de PC-uri, existând posibilitatea utilizării simultane a programelor de către mai mulţi utilizatori de la staţiile de lucru din reţea şi folosindu-se o bază de date de proprietăţi comună şi unitară.

Testarea Sistemului expert EXSEPG pentru generarea automată a variantelor optime de sisteme de separare din fază gazoasă

În vederea testării funcționării Sistemului expert EXSEPG pentru generarea automată a variantelor optime de sisteme de separare a sistemelor gazoase, se utilizează o instalație de separare și purificare a biogazului, descrisă în referința bibliografică [4].

În conformitate cu ecuația (1), pentru un amestec de alimentare de șapte componenți și opt metode de separare diferite potențiale, numărul de secvențe posibile este de 34.603.008.

Examinarea punctelor de fierbere normale ale componenților din amestecul de alimentare arată că există și componenți în fază lichidă sau bifazică (benzen, cloretan), dar datorită concentrațiilor lor scăzute (0,8% mol.), amestecul de alimentare este analizat de Administratorul Scindării Fazei Gazoase (ASFG).

Există două produse multicomponente: unul format din azot și oxigen, celălalt din hidrogen sulfurat, benzen și cloretan.

În tabelul 2 se prezintă datele utilizate pentru exemplul de calcul.

Tabelul 2
EXEMPLUL DE CALCUL

A. Amestec de alimentare

Componenți: metan (A), bioxid de carbon (B), azot (C), oxigen (D), hidrogen (E), benzen (F), cloretan (G)
Debit de alimentare: 115,14 kmol/h
Compoziție:

Component	Fracție molară
A	0,475
B	0,47
C	0,037
D	0,0099
E	0,0001
F	0,0030
G	0,0050

Temperatura alimentării: 25°C
Presiunea alimentării: 1,1 ata

B. Condiții de lucru în separatori
Presiuni medii de separare componenți: 1,1 ata pentru toți componenții.
Fracții de recuperare a componentului cheie ușor în produsul de vârf:
- pentru componenții A,B,C și D: 0,99
- pentru componenții E,F și G: 0,9999

C. Componenți speciali:
Impurități indezirabile: hidrogen sulfurat (E), benzen (F) și cloretan (G).
Produse nedorite: metan (A) și bioxid de carbon (B).

D. Produse obținute: A, B, CD, EFG.

E. Date de proprietăți fizice ale componenților
– Puncte normale de fierbere (PFN), fugacitate lichidă în stare standard (FOL), volum molar (VMOL), parametru de solubilitate (PSOL):

Component	PFN, °C	FOL, atm	VMOL, cm^3/mol	PSOL, $(cal/cm^3)^{1/2}$
A	- 161,46	292,26	37,8	5,68
B	- 78,46	225,338	37,3	7,12
C	- 195,86	735,639	34,7	4,44
D	- 183,16	608,856	28,0	4,00
E	- 61,76	21,098	36,1	8,80
F	+ 80,14	0,12416	89,5	9,15
G	+ 12,34	1,579	71,2	8,47

(tabelul 2, continuare)

– Diametrele moleculare (DIAM), încărcări de echilibru ale adsorbantului (INC_EC), permeabilitatea membranei (PERM), familia chimică a componenților (FAM_CH):

Component	DIAM, Å	INC_EC, mol/g.ads	PERM, barrer	FAM_CH
A	3,63	0,0005	940	n-alcan
B	3,57	0,0035	3200	gaz acid
C	2,80	0,0	280	gaz anorganic
D	2,70	0,0	600	gaz anorganic
E	3,49	0,0069	1500	gaz acid
F	5,01	0,0046	1.460.000	alchil-benzen
G	4,45	0,0070	250.000	clorură

– Coeficienți pentru calculul constantelor de echilibru lichid-vapori la P_{ref} = 1,1 ata și utilizând formula (3) - AK, BK și CK:

Component	AK	BK	CK
A	4,651	6,092	45,097
B	1,784	7,397	47,867
C	4,920	5,741	45,152
D	4,700	5,937	45,941
E	1,400	8,238	47,723
F	- 0,765	13,714	47,135
G	- 0,324	10,687	47,315

Utilizând datele din tabelul 2, EXSEPG a fost testat cu următoarele exemple de calcul:

1. Separarea amestecurilor de alimentare în produsele indicate în tabelul 2 (A,B,CD,EFG), utilizând, pentru obținerea secvenței preliminare, ordinea descrescătoare a compozițiilor.
2. Pentru aceleași condiții ca la punctul 1, se păstrează aceeași secvență preliminară și se caută o altă soluție pentru secvența finală.
3. Aceleași produse obținute ca la punctul 1, dar pentru obținerea secvenței preliminare se utilizează ordinea crescătoare a factorilor de bilanțare.
4. Aceleași condiții ca la punctul 3, se păstrează aceeași secvență preliminară și se caută o altă soluție pentru secvența finală a proceselor de separare în fază gazoasă.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

REZULTATE ALE EXEMPLELOR DE CALCUL

	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
Secvența optimă	ABCDEFG ABCD/EFG A/BCD/EFG A/B/CD/EFG	ABCDEFG ABCD/EFG A/BCD/EFG A/B/CD/EFG	ABCDEFG ABCD/EFG AB/CD/EFG A/B/CD/EFG	ABCDEFG ABCD/EFG AB/CD/EFG A/B/CD/EFG
Metode de separare propuse de EXSEPG	D/E - adsorbție de echilibru A/B - absorbție fizică + absorbție chimică B/C - adsorbție pe site moleculare	D/E - adsorbție de echilibru A/B - absorbție fizică + absorbție chimică B/C - absorbție fizică + absorbție chimică	D/E - adsorbție de echilibru B/C - absorbție fizică + absorbție chimică A/B - distilare criogenică	D/E - adsorbție de echilibru B/C - absorbție fizică + absorbție chimică A/B - adsorbție pe site moleculare

Secvențele de separare în cazul exemplelor 1 și 2 sunt identice (aceeași secvență preliminară), dar metodele de separare sunt diferite; la fel pentru exemplele 3 și 4.

Secvențele și metodele de separare obținute în cazul exemplelor 3 și 4 coincid cu secvențele optime indicate în [4].

În figurile 3 și 4 se arată soluțiile propuse de EXSEPG, în mod grafic, corespunzătoare exemplelor 3 și 4 de mai sus.

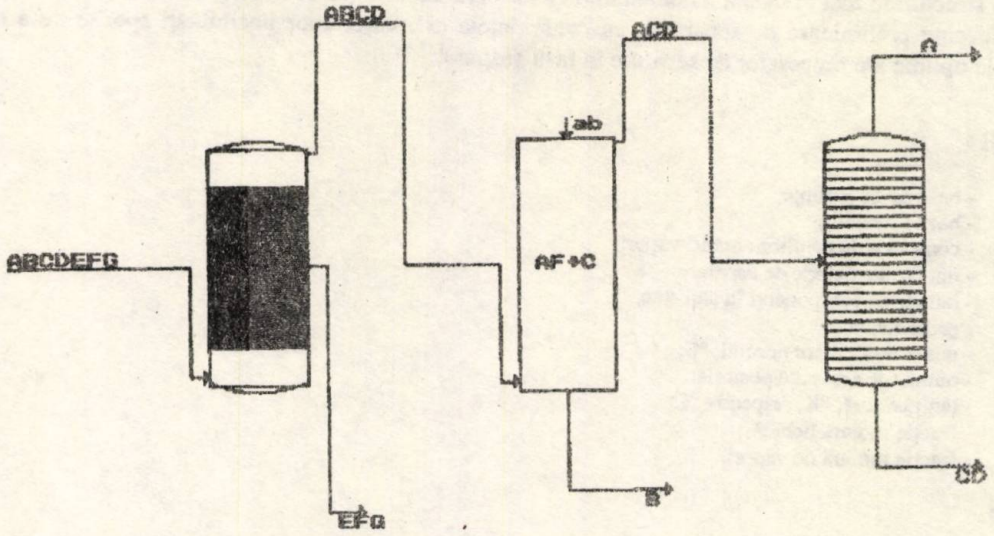


Fig. 3. Soluția grafică pentru exemplul 3

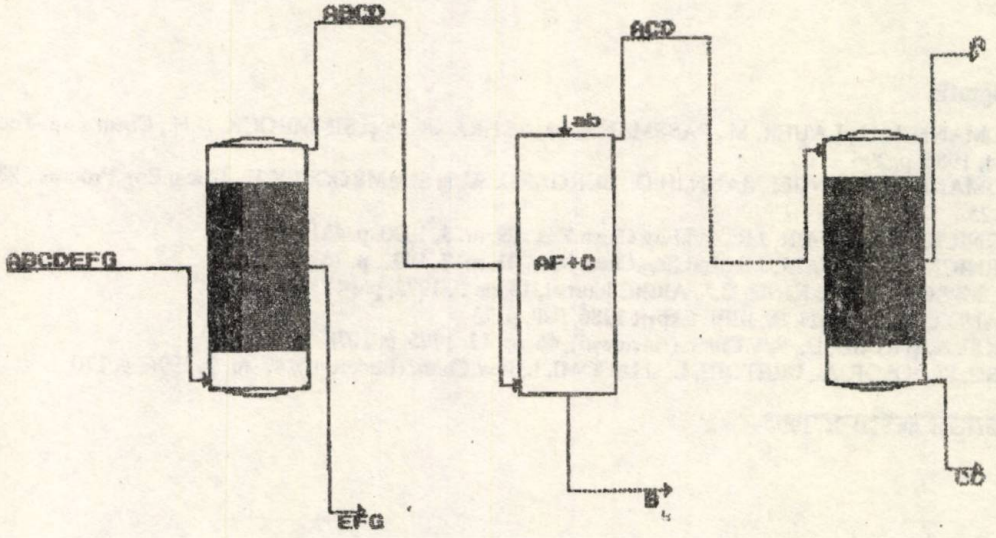


Fig. 4. Soluția grafică pentru exemplul 4

Concluzii

Sistemul expert EXSEPG reprezintă un instrument de lucru puternic și performant pentru proiectarea (sinteza) sistemelor optime de separare din fază gazoasă, fiind de un real folos desfășurării activității de proiectare din industria chimică.

EXSEPG poate fi util și întreprinderilor productive din industria chimică, care posedă unități de separare din fază gazoasă, în vederea verificării configurației instalației.

Utilizarea unei baze de cunoștințe extinse, a unor strategii specifice, ca de exemplu un cadru puternic structurat, ierarhizat, orientat pe taskuri pentru reprezentarea cunoașterii domeniului și un mecanism de inferență pe bază de agendă constituie elementele principale care dau performanță Sistemului expert EXSEPG.

Testarea funcționării EXSEPG s-a făcut cu un sistem industrial în fază gazoasă descris în literatura de specialitate [4] și anume: separarea și purificarea biogazului, prezentând o concordanță bună a rezultatelor.

Se apreciază că EXSEPG este superior altor Sisteme Expert similare descrise în literatură [4],

printr-o structurare mai eficientă a domeniului cunoașterii experte (ca de exemplu etapa de determinare a unor secvențe preliminare de separare), cu consecințele existenței unor posibilități sporite de a obține schemele optime ale proceselor de separare în fază gazoasă.

Notații

BC	- baza de cunoștințe;
BR	- baza de reguli;
K	- constanta de echilibru lichid-vapori;
M	- număr de metode de separare;
N	- număr de componenți în amestec;
P	- presiune, ata;
PFN	- punct de fierbere normal, °C;
S	- număr de secvențe posibile;
T,t	- temperatură, °K, respectiv °C;
x	- fracție molară lichidă;
y	- fracție molară de vapori.

Indici

i	- component;
ref.	- referință.

Bibliografie

1. ERDMANN, H.H., LAUER, M., PASSMANN, M., SCHRANK, E. și SIMMROCK, K.H., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 4, 1986, p. 296
2. ERDMANN, H.H., ENGELMANN, H.D., BURGARD, W. și SIMMROCK, K.H., Chem.Eng.Process., **23**, 1988, p. 125
3. BARNICKI, S.D. și FAIR, J.R., Ind.Eng.Chem.Res., **29**, nr. 3, 1990, p. 421
4. BARNICKI, S.D. și FAIR, J.R., Ind.Eng.Chem.Res., **31**, nr. 7, 1992, p. 1679
5. THOMPSON, R.W. și KING, C.J., AIChE Journal, **18**, nr. 5, 1972, p. 941
6. CHANDRASEKARAN, B., IEEE Expert **1986**, Fall, p. 23
7. IOSOF, A. și RUSU, D., Rev.Chim. (București), **46**, nr. 12, 1995, p. 1078
8. RUSU, D., IOSOF, A., CREȚOIU, L. și IACOMI, I., Rev.Chim. (București), **47**, nr. 2, 1996, p. 170

Intrat în redacție : 20. X. 1995

ANA BĂCĂOANU
RADU Z. TUDOSE

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită

VI. Umiditatea critică

C.Z.: 66.093.6

The equations allowing the calculation of critical moisture content in drying of solid materials by direct contact with a heated surface have been derived. A satisfactory agreement between the experimental and calculated data has been obtained.

Într-o serie de lucrări publicate anterior [1-6], s-a propus un model fizic care explică mecanismul uscării prin contact direct cu o suprafață încălzită, s-a prezentat modelarea matematică a stadiului de încălzire a materialului și a stadiului de uscare cu viteză constantă, precum și tehnica experimentală.

Așa cum este știut, umiditatea critică, marcând trecerea de la stadiul de uscare cu viteză constantă la stadiul de uscare cu viteză descrescătoare, este una din datele importante în calculele de proiectare ale instalațiilor de uscare.

În această lucrare se stabilesc relațiile de calcul al umidității critice și se verifică teoria cu experimentul.

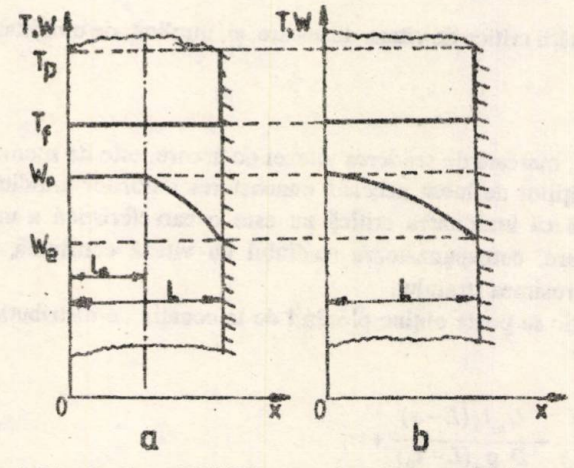


Fig. 1. Distribuția umidității la punctul critic: *a* - modelul cu zonă totală de migrare; *b* - modelul cu zonă completă de migrare.

Umiditatea critică

Conform modelului fizic propus [3], umiditatea critică a materialului corespunde momentului când, lângă suprafața fierbinte, aceasta devine egală cu valoarea la echilibru și viteza de uscare începe să scadă continuu.

Distribuția umidității în strat la punctul critic este dată de ecuația (1) [6], în care umiditatea pe interfața material – suprafață fierbinte este $w_i = w_e$:

$$w_{cr} = \frac{U_m (L^2 - x^2)}{2D_1 \rho_v (L - l_0)} - \frac{U_m (L - x) l_0}{D_1 \rho_v (L - l_0)} + w_e \qquad (1)$$

Umiditatea medie a stratului la punctul critic va fi:

$$\bar{w}_{cr} = \frac{w_0 l_0 + \int_{l_0}^{L} w_{cr} dx}{L} \qquad (2)$$

Ing. ANA BĂCĂOANU, prof.dr.ing. RADU Z. TUDOSE, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi", Iași

Înlocuind w_{cr} cu relația (1) se obține:

$$\bar{w}_{cr} = \frac{l_0}{L} w_0 + \frac{U_m (L - l_0)^2}{3 D_1 \rho_v L} + \frac{L - l_0}{L} w_e \tag{3}$$

În formă adimensională, ecuația (3) se scrie:

$$\bar{\phi}_{cr} = \frac{\bar{w}_{cr}}{w_0} = X_0 + \frac{1}{3} K_i (1 - X_0)^2 + (1 - X_0) \frac{w_e}{w_0} \tag{4}$$

unde:

$$X_0 = \frac{l_0}{L} \; ; \qquad \bar{\phi}_{cr} = \frac{\bar{w}_{cr}}{w_0} \; ; \qquad K_i = \frac{U_m L}{D_1 \rho_v w_0}$$

Pentru modelul cu zonă completă de migrare a umidității lichide, $l_0 = 0$, se obțin relațiile:

$$\bar{w}_{cr} = \frac{U_m L}{3 D_1 \rho_v} + w_e \tag{5}$$

și

$$\bar{\phi}_{cr} = \frac{K_i}{3} + \frac{w_e}{w_0} \tag{6}$$

Relațiile (3) și (5) indică dependența umidității critice de viteza de uscare, și, implicit, de umiditatea inițială a materialului.

Curba punctului critic

Atingerea conținutului de umiditate critică, marcată de scăderea vitezei de uscare, este un moment important în procesul de uscare. Stabilirea condițiilor de lucru necesită cunoașterea valorilor umidității critice. Relațiile de calcul (3) și (5) evidențiază că umiditatea critică nu este o caracteristică a unui material, ci depinde de viteza maximă de uscare, corespunzătoare stadiului cu viteză constantă, de umiditatea inițială a materialului, de structura și grosimea stratului.

Grosimea zonei de migrare la punctul critic se poate obține plecând de la ecuația de distribuție a umidității în stadiul de uscare cu viteză constantă:

$$w = \frac{U_m (L^2 - x^2)}{2 D_1 \rho_v (L - l_0)} - \frac{U_m l_0 (L - x)}{D_1 \rho_v (L - l_0)} + w_i \tag{7}$$

La punctul critic, la $x = L$, $w_i = w_e$, sau pentru materiale nehigroscopice, $w_i = 0$. Punând această condiție în ecuația (7), rezultă:

$$\frac{(L - l_0)_{cr} U_m}{2 D_1 \rho_v} = w_0 - w_e \tag{8}$$

De unde, grosimea zonei de migrare la punctul critic va fi:

$$l_{mcr} = (L + l_0)_{cr} = \frac{2 (w_0 - w_e) D_1 \rho_v}{U_m} \tag{9}$$

Pentru $w_e = 0$:

$$\frac{U_m}{2 D_1 \rho_v} (L - l_0)_{cr} = w_0 \tag{10}$$

sau, făcând un artificiu:

$$\frac{U_m}{2D_1\rho_v}\cdot\frac{(L-l_0)_{cr}}{L}\cdot\frac{L}{w_0}=1 \qquad (11)$$

Dar:

$$\frac{(L-l_0)_{cr}}{L}=X_m \qquad (12)$$

$$\frac{U_m L}{D_1\rho_v w_0}=\frac{1}{K_i} \qquad (13)$$

şi relaţia (11) devine:

$$X_m=\frac{2}{K_i} \qquad (14)$$

Ecuaţia (3) în care se neglijează w_e se poate aranja în forma:

$$\bar{w}_{cr}=w_0\left[\frac{l_0}{L}+\frac{U_m L}{3D_1\rho_v w_e}\cdot\frac{(L-l_0)^2_{cr}}{L^2}\right] \qquad (15)$$

Ţinând seama de relaţiile (12-14), ecuaţia (15) se scrie:

$$\bar{w}_{cr}=w_0\left[\frac{l_0}{L}+\frac{4}{3K_i}\right] \qquad (16)$$

Dar $l_0=(L-l_m)_{cr}$ şi relaţia (16) devine:

$$\bar{w}_{cr}=w_0\left(\frac{L-l_m}{L}+\frac{4}{3K_i}\right)=w_0\left(1-\frac{2}{3K_i}\right) \qquad (17)$$

Ecuaţia (17) reprezintă ecuaţia punctului critic. Transcrisă adimensional devine:

$$\bar{\phi}_{cr}=\frac{\bar{w}_{cr}}{w_0}=1-\frac{2}{3K_i} \qquad (18)$$

În cazul modelului cu zonă completă de migrare ($l_0=0$) se obţin relaţiile:

$$\bar{w}_{cr}=\frac{U_m L}{3D_1\rho_v} \qquad (19)$$

şi

$$\bar{\phi}_{cr}=\frac{K_i}{3} \qquad (20)$$

Plecând de la relaţia (14) se poate stabili o condiţie care indică desfăşurarea uscării după modelul cu zonă totală sau limitată de migrare a umidităţii lichide.

În timpul uscării, considerând migrarea umidităţii pe o zonă limitată, grosimea va fi:

$$X_m=\frac{L-l_0}{L}<1 \qquad (21)$$

sau $X_m=\frac{2}{K_i}<1$ şi deci $K_i>2$.

Dacă nu există zonă de migrare, $l_0=0$, $X_m=1$ şi deci $K_i<2$.

În concluzie, pentru $K_i < 2$, uscarea decurge după modelul cu zonă totală de migrare, iar pentru $K_i > 2$, după modelul cu zonă limitată. $K_i = 2$ marchează tranziția de la un model la altul de uscare.

Ca și în cazul conținutului de umiditate critic, uscarea cu zonă completă sau limitată de migrare a umidității lichide nu este o caracteristică a materialului, ci este determinată de condițiile de uscare: viteza maximă, umiditatea inițială, grosimea stratului.

Verificarea teoriei cu experimentul

Pentru verificarea teoriei s-au folosit datele experimentale dintr-o lucrare anterioară [4]. Datele experimentale și teoretice sunt prezentate comparativ, sub forma curbelor uscării.

În figura 2 se prezintă valorile experimentale și calculate ale vitezei de uscare în perioada cu viteză constantă, obținute la uscarea unui strat de nisip având diferite valori ale umidității inițiale (w_0) la temperatura suprafeței fierbinți de 120°C, iar în figura 3 aceleași dependențe la temperatura de 140°C. De asemenea, s-au trasat curbele punctului critic obținute experimental și teoretic.

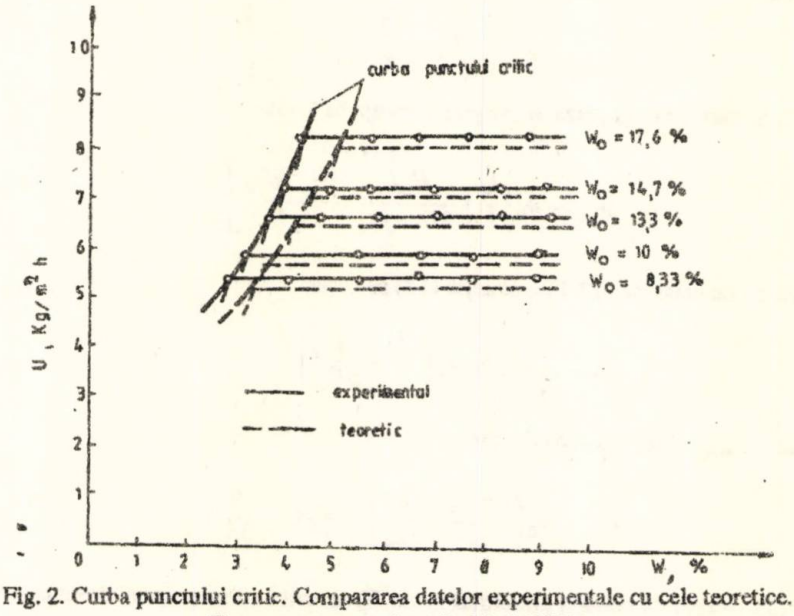


Fig. 2. Curba punctului critic. Compararea datelor experimentale cu cele teoretice. Temperatura suprafeței fierbinți 120°C

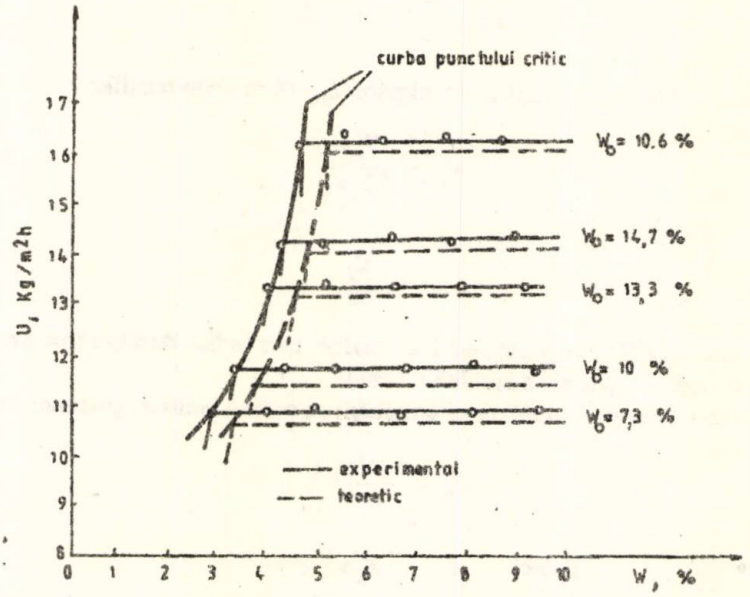


Fig. 3. Curba punctului critic. Compararea datelor experimentale cu cele teoretice. Temperatura suprafeței fierbinți 140°C

Din analiza rezultatelor se constată creşterea conţinutului de umiditate critică cu creşterea conţinutului iniţial de umiditate şi cu creşterea vitezei de uscare.

Se poate aprecia o concordanţă satisfăcătoare a teoriei cu experimentul.

Concluzii

Prin modelarea matematică a operaţiei de uscare s-au obţinut ecuaţiile ce permit calculul conţinutului de umiditate la punctul critic. Modelul matematic este verificat de experiment.

S-a stabilit un criteriu de apreciere a modelului după care se desfăşoară uscarea: uscarea cu migrare totală a umidităţii lichide ($K_l < 2$), sau cu migrare limitată ($K_l > 2$).

Notaţii

A - aria suprafeţei fierbinţi, m^2;

D_l - coeficient de migrare a umidităţii lichide, m^2/s;

L - grosimea stratului, m;

l_0 - grosimea stratului cu umiditatea iniţială, m;

l_m grosimea zonei de migrare;

w - umiditatea materialului, kg umiditate/kg material absolut uscat;

x coordonată, m;

ρ_v densitatea volumică, kg/m^3.

Bibliografie

1. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Revista de Celuloză şi Hârtie, nr. 1, 1984, p. 41
2. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 4, 1987, p. 344
3. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), **43**, nr. 3-4, 1992, p. 147
4. BĂCĂOANU, A. şi TUDOSE, R.Z., Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. III. Viteza de uscare în stadiul doi. Seminarul ştiinţific anual "Aparate şi automatizări în industria chimică", Timişoara, septembrie 1991, vol. II, p. 19
5. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. IV. Viteza de uscare în stadiul doi. Seminarul ştiinţific anual "Aparate şi automatizări în industria chimică", Timişoara, septembrie 1991, vol. II, p. 27
6. BĂCĂOANU, A. şi TUDOSE, R.Z., Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. V. Modelarea stadiului de uscare cu viteză constantă (sub tipar)

Intrat în redacţie : 14. III. 1994

DRAGOŞ SCUREI
MARIETA OPREA

Noi sisteme analitice de caracterizare a produselor cosmetice finite

II. Dozarea substanţelor-ecran din emulsiile de plajă prin spectrofotometrie UV derivată de ordinul I

C.Z.: 665.5

The use of sunscreens in cosmetic products is subjected to official settlements which require analytical procedures, in order to ensure the qualitative and quantitative determination of UV filters in the finished preparations.

The paper describes a new method, based on the extraction of sunscreens and their assessment by UV spectrophotometry; the interferences due to the sample matrix, significant especially for sunscreens with molar absorbtivities below 10000-15000, have been eliminated by means of I^{st} derivative absorbtion spectra which decrease spectral overlap and improve the resolution, thus increasing the selectivity.

The tests performed on samples containing known amounts of some usual sunscreens (concentration range 1.9-10.2%) revealed a better precision of the new spectrophotometric method as compared with the classical gas-chromatographic procedure, the mean recoveries lying between 97.6-100.5% for 2-ethyl-hexyl-salicylate and 94.6-100.4% for 2-ethyl-hexyl-4-methoxy-cinnamate.

Una dintre preocupările esenţiale ale cosmetologici actuale constă în protecţia epidermei umane împotriva radiaţiilor solare din domeniul UV [1,2], ceea ce se realizează prin includerea, în recepturile cosmetice, a agenţilor de ecranare (substanţe organice cu structuri cromofore, care asigură o absorbtivitate molară deosebit de ridicată în intervalul 290-320 nm: derivaţi ai camforului sau ai acizilor fenol-carboxilici, benzofenone, compuşi dibenzoil-metanici etc. [3]), care au rolul atât de a preveni apariţia eritemului indus de radiaţiile UV, cât şi de a inhiba fotocarcinogeneza.

Pe de altă parte, utilizarea ecranelor solare în cosmetică este supusă unor reglementări oficiale destul de severe [4,5], ceea ce necesită procedee analitice adecvate, care să permită confirmarea prezenţei compuşilor respectivi în produsele finite şi determinarea lor cantitativă [6]; în acest sens, s-au remarcat mai ales gaz-cromatografia (ca atare [7,8] sau cuplată cu spectrometria de masă [9]) şi cromatografia de lichide de înaltă performanţă, cu faze inverse [10-14].

Deosebit de eficiente pentru analiza produselor cu recepturi necunoscute, sistemele cromatografice sunt totuşi laborioase şi implică aparatură costisitoare, ceea ce îngreunează aplicarea lor curentă în laboratoarele de control al calităţii din cadrul firmelor producătoare de preparate cosmetice.

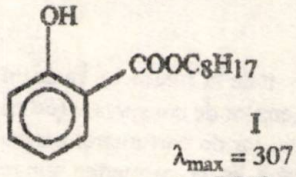
Ca urmare, în prezenta lucrare s-a considerat că specificitatea spectrelor de absorbţie în domeniul UV [15] poate oferi o alternativă comodă de dozare a substanţelor-ecran din produsele cosmetice finite, interferenţele datorate matricei deosebit de complexe fiind eliminate prin înregistrarea spectrelor derivate, care prezintă o acoperire mai redusă şi permit îmbunătăţirea rezoluţiei, conducând la creşterea selectivităţii [16-26].

Verificarea noului procedeu s-a realizat prin determinarea cantitativă a unor ecrane solare înglobate într-o emulsie suport şi compararea rezultatelor cu cele obţinute prin gaz-cromatografie.

Chim. DRAGOŞ SCUREI, chim. MARIETA OPREA, Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti

Partea experimentală

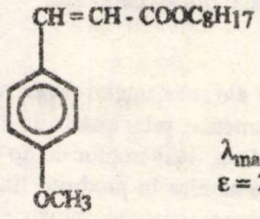
Pentru testarea metodei, s-au utilizat ca filtre solare salicilatul de 2-etilhexil, I (Sintofarm S.A. - puritate 99,5%) şi 4-metoxi-cinamatul de 2-etilhexil, II (Kato Worldwide Ltd. - puritate peste 99,8%):



I

λ_{max} = 307 nm

ε = 5 000



II

λ_{max} = 311 nm

ε = 23 300

Matoda spectrofotometrică

Spectrele de absorbţie UV au fost înregistrate în intervalul 260-380 nm faţă de alcool etilic absolut, în cuve de 1 cm grosime, cu un spectrofotometru computerizat, cu dublu fascicol, SPECORD M 42 (Carl Zeiss Jena), care a permis şi obţinerea curbelor derivate, prin procesarea electronică a semnalului direct.

Prepararea soluţiilor pentru etalonare

– salicilat de 2-etilhexil - 0,1 g substanţă s-au diluat la 100 ml cu alcool etilic absolut; din respectiva soluţie-stoc s-au prelevat între 1 şi 6 ml, care au fost aduşi la 100 ml, rezultând o concentraţie finală a substanţei-ecran cuprinsă între 8.10^{-3} şi 5.10^{-2} g/l.

– 4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil - 0,1 g substanţă au fost diluate la 50 ml cu alcool etilic absolut; soluţiile finale, corespunzând unor concentraţii de 2.10^{-3}-10^{-2} g/l, s-au obţinut prin diluarea a 0,1-0,5 ml soluţie-stoc, la 100 ml.Stabilirea ecuaţiilor de regresie şi prelucrarea statistică a datelor s-au efectuat cu ajutorul unui program de calcul original, scris în QBASIC şi rulat pe un PC-AT 486.

Metoda gaz-cromatografică

Aparatura

S-a utilizat un gaz-cromatograf PERKIN-ELMER model 900, cu detector de ionizare în flacără. Înregistrarea picurilor de eluţie cromatografică s-a realizat cu un înregistrator Speedomax XLV (Leds Northrup, Italia, S.P.A.), pe sensibilitatea 1 mV şi viteza hârtiei 1 cm/min.

Pentru injectarea probelor s-a folosit o microseringă Hamilton de 10 µl.

Coloana cromatografică, din oţel inox (L=2 m, ϕ interior = 2 mm), a fost umplută cu ulei siliconic E-301 (producător Carlo Erba) depus 5% pe Chromosorb G,AW-DMCS, 80-100 mesh.

Condiţii de lucru

- temperatura coloanei	- 220°C;
- temperatura detectorului	- 280°C;
- temperatura injectorului	- 330°C;
- gaz purtător	- hidrogen (30 ml/min);
- gaze la detector	- hidrogen (30 ml/min); - aer (300 ml/min);
- volum probă injectat	- 1 µl.

Mod de lucru

Analiza gaz-cromatografică a soluţiilor alcoolice de salicilat de 2-etilhexil (concentraţie $1,9.10^{-3}$ - $5,5.10^{-3}$ % g/g) şi 4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil (concentraţie $0,5.10^{-3}$-$1,2.10^{-3}$ % g/g) s-a realizat în condiţiile sus-menţionate. Pentru determinările cantitative, s-au preparat etaloane conţinând substanţele-ecran în concentraţie cât mai apropiată de aceea din probe. S-a utilizat metoda de calcul cu standard extern, conform formulei:

$$\% p = A_p (\% p_e) / A_e$$

unde:

$\% p$ reprezintă concentraţia substanţei-ecran în probă;

A_p - suprafaţa picului cromatografic corespunzător substanţei-ecran din probă;

$\% p_e$ - concentraţia substanţei-ecran din etalon;

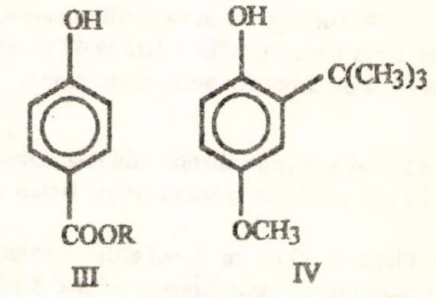
A_e - suprafaţa picului cromatografic corespunzător substanţei-ecran din etalon.

Izolarea substanţelor-ecran din emulsii cosmetice

1 g produs cosmetic s-a dispersat în 25-30 ml alcool etilic absolut; soluţia a fost filtrată şi adusă la 100 ml, prelevându-se apoi o cotă parte care, prin diluare, a dus la o concentraţie finală a substanţei-ecran apropiată de zona centrală a domeniului de calibrare.

Rezultate şi discuţii

Spectrele de absorbţie UV ale substanţelor-ecran luate în studiu sunt prezentate în figura 1a. În cazul dozării acestora din produsele cosmetice, principalele interferenţe se datorează agenţilor de conservare (esteri ai acidului *p*-hidroxi-benzoic - III), antioxidanţilor de tip fenolic (IV) şi compoziţiilor de parfumare: pentru domeniile uzuale de concentraţie admise în produsul finit, absorbţia nespecifică a bazei cosmetice atinge între 5 şi 10 % din valoarea absorbanţei corespunzătoare salicilatului de 2-etilhexil la λ_{max} = 307 nm.



Pe de altă parte, detecţia şi eliminarea interferenţelor în spectrofotometria UV se pot realiza prin derivarea curbelor de absorbţie, ca urmare a faptului că diferenţiala de ordinul I a unei curbe constante este nulă, cea a unei drepte este o constantă, iar cea a unei curbe pătratice este o dreaptă [27]. În consecinţă, raportul intensităţii extremelor din spectrul derivat este independent de concentraţie, iar substanţa în cauză poate fi dozată fie prin intermediul absorbanţelor $A_{\lambda 1}$ sau $A_{\lambda 2}$ corespunzătoare (măsurate faţă de linia de nul sau corectate prin metoda liniei de bază), fie prin suma absorbanţelor respective , ΣA (fig. 1b).

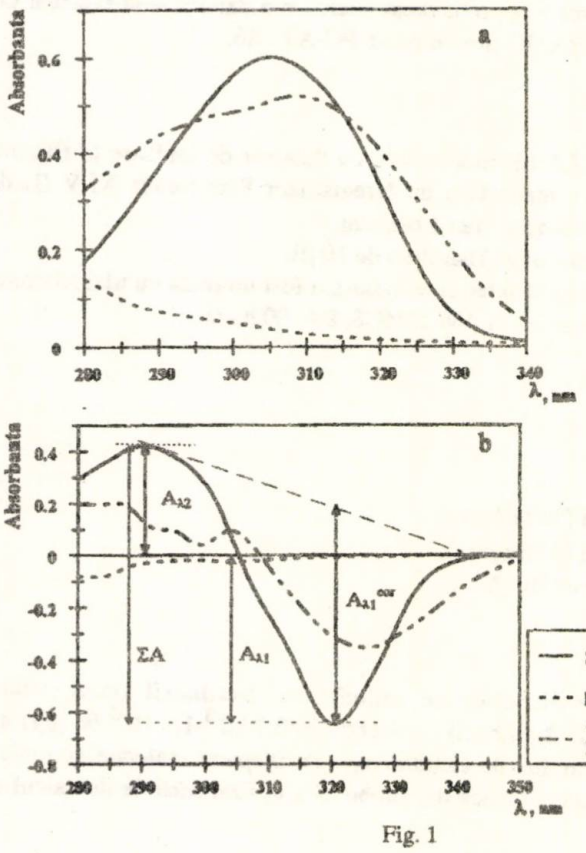


Fig. 1

Spectrele UV derivate (ordinul I) ale salicilatului şi metoxi-cinamatului de 2-etilhexil sunt redate în figura 1b; se constată că, prin derivare, absorbţia nespecifică generată de baza cosmetică se reduce la 2-2,5% din absorbanţa salicilatului la λ_1 = 321 nm, dar se menţine la aproximativ 5,5% din suma valorilor absolute ale absorbanţei la λ_1 = 321 nm şi λ_2 = 291 nm.

Pentru selecţia variantei optime, dozările substanţelor-ecran au fost realizate atât prin utilizarea maximelor negative, $A_{\lambda 1}$, din spectrul derivat (λ_1 = 321 nm pentru salicilat, respectiv 326 nm pentru metoxi-cinamat), cât şi cu ajutorul sumei valorilor absolute de absorbanţă, $\Sigma A = |A_{\lambda 1}| + A_{\lambda 2}$ (λ_1 = 321 nm şi λ_2 = 291 nm în cazul salicilatului de 2-etilhexil, respectiv 326 şi 304 nm în cel al metoxi-cinamatului), fiecare serie de rezultate fiind comparată, din punct de vedere statistic, cu datele obţinute din spectrele UV directe.

Pentru absorbanţele corespunzătoare maximelor negative din spectrele derivate, s-au utilizat două serii de valori: $A_{\lambda 1}$, măsurate faţă de linia de nul şi $A_{\lambda 1}^{cor}$, corectate prin metoda liniei de bază între 291 şi 342 nm (salicilat), respectiv 304 şi 364 nm (4-metoxi-cinamat).

Ecuaţiile dreptelor de etalonare au fost stabilite prin regresie de ordinul I, valorile parametrilor obţinuţi fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

PARAMETRII DREPTELOR DE ETALONARE $A_\lambda = a + b.c$
(A_λ = ABSORBANŢA LA LUNGIMEA DE UNDĂ λ, c = CONCENTRAŢIE ÎN g/l),
PENTRU DIVERSE VARIANTE DE DOZARE SPECTROFOTOMETRICĂ A UNOR SUBSTANŢE-ECRAN

Substanţa-ecran		Variabila dependentă	n	Termen liber, a		Pantă, b		r
				Valoare medie	Abatere standard	Valoare medie	Abatere standard	
Salicilat de 2-etilhexil	Spectre UV directe	A_{306}	6	-0,0040	0,0037	17,934	0,0984	0,999
	Spectre UV derivate	A_{321}	3	0,0034	0,0009	-10,222	0,0354	-1
		A_{321}^{cor}	3	-0,0025	0,0011	-12,953	0,0546	-1
		$\Sigma A = \lvert A_{321} \rvert + A_{291}$	3	-0,0039	0,0016	16,860	0,0570	+1
4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil	Spectre UV directe	A_{309}	4	0,0137	0,0050	83,081	2,2360	0,999
	Spectre UV derivate	A_{326}	7	-0,0015	0,0052	-35,174	1,0445	-0,999
		A_{326}^{cor}	3	-0,0004	0,0102	-41,108	1,5123	-0,996
		$\Sigma A = \lvert A_{326} \rvert + A_{304}$	7	0,0010	0,0083	45,109	1,5867	0,999

n = număr de determinări paralele;
r = coeficient de corelaţie.

Comparaţiile statistice efectuate asupra datelor din tabelul 1 au relevat următoarele aspecte:

- pentru ambele substanţe-ecran studiate, termenii liberi ai ecuaţiilor de calibrare corespunzătoare spectrelor derivate se pot anula din punct de vedere statistic (testul t, P=95%);

- varianţele pantelor dreptelor de etalonare pentru octil-metoxi-cinamat, respectiv salicilat, diferă semnificativ (testul F, P=95%); în schimb, cele corespunzătoare termenilor liberi aparţin aceleiaşi populaţii (P=95%), ceea ce arată că valorile termenilor liberi au fost calculate cu aceeaşi precizie, independent de varianta de lucru.

Pentru verificarea posibilităţilor practice de utilizare a spectrelor UV derivate la analiza produselor cosmetice de plajă, fiecare substanţă-ecran luată în studiu a fost înglobată separat într-un suport adecvat (o bază cosmetică de tip emulsie ulei/apă), din care a fost extrasă apoi, conform metodei descrise la partea experimentală şi dozată prin spectrometrie UV directă şi derivată, rezultatele fiind redate în tabelele 2 şi 3 (probele 1-4, respectiv 5-8).

Prelucrarea statistică a datelor cuprinse în tabelele 2 şi 3 a dus la câteva concluzii importante:

- În cazul dozării spectrofotometrice a salicilatului de 2-etilhexil, independent de varianta de lucru adoptată, diferenţele dintre valorile determinate şi cantităţile reale pot fi considerate ca nesemnificative (testul t), dar numai pentru o probabilitate de 99%; pe de altă parte, aplicarea testului Link-Wallace a demonstrat că, în cadrul fiecărei serii de determinări, valorile medii corespunzătoare celor patru variante diferă semnificativ între ele, erorile relative fiind minime pentru absorbanţele măsurate prin corecţie în raport cu linia de bază. Mai mult, dispersiile procedeelor bazate pe utilizarea spectrelor UV derivate sunt omogene (testul χ^2, P=95%), ceea ce a permis calcularea unei valori globale a abaterii standard (s_G=0,0872), semnificativ mai redusă decât aceea corespunzătoare rezultatelor furnizate de spectrele UV directe, cărora le revin şi valori maxime ale erorilor relative: (+2,4%) – (+13,5%).

- Rezultatele obţinute la dozarea spectrofotometrică a 4-metoxi-cinamatului de 2-etilhexil nu diferă semnificativ de cantităţile reale (testul t, P=99% pentru probele 5 şi 6, respectiv P=95% pentru probele 7 şi 8). Erorile relative minime, (-5,2%) – (+0,4%), corespund absorbanţelor măsurate din spectrele UV directe, în timp ce suma absorbanţelor din spectrele derivate de ordinul I, la 326 şi 304 nm, duce la erori relative maxime, (-13,7%) – (+0,2%).

Tabelul 2

REZULTATELE DOZĂRII SALICILATULUI DE 2-ETILHEXIL DIN EMULSII DE PLAJĂ

Număr probă	Cantitate adăugată, %	Metoda analitică aplicată		Cantitate determinată, %		
				Valoare medie (n=9)	Abatere standard	Eroare relativă, %
1	1,97	Spectre UV directe	A_{306}	2,235	0,0644	+ 13,5
		Spectre UV derivate	A_{321}	2,050	0,0583	+ 4,1
			A_{321}^{cor}	1,922	0,0566	- 2,4
			$\Sigma A = \lvert A_{321} \rvert + A_{291}$	1,814	0,0562	-8
2	4,24	Spectre UV directe	A_{306}	4,530	0,0516	+ 6,8
		Spectre UV derivate	A_{321}	4,280	0,0733	+ 0,9
			A_{321}^{cor}	4,172	0,0455	- 1,6
			$\Sigma A = \lvert A_{321} \rvert + A_{291}$	4,049	0,0714	- 4,5
3	7,56	Spectre UV directe	A_{306}	7,748	0,0965	+ 2,4
		Spectre UV derivate	A_{321}	7,765	0,0911	+ 1,5
			A_{321}^{cor}	7,521	0,0957	- 0,6
			$\Sigma A = \lvert A_{321} \rvert + A_{291}$	7,443	0,0925	- 1,6
4	10,56	Spectre UV directe	A_{306}	10,642	0,1856	+ 3,8
		Spectre UV derivate	A_{321}	10,395	0,1069	+ 1,4
			A_{321}^{cor}	10,311	0,0814	+ 0,5
			$\Sigma A = \lvert A_{321} \rvert + A_{291}$	10,227	0,0844	- 0,3
		Gaz-cromatografie		11,700	1,9460	+ 14,1

n = număr determinări paralele

În schimb, dispersiile celor patru variante de dozare spectrofotometrică a 4-metoxi-cinamatului de 2-etilhexil sunt omogene (χ^2, P=95%), abaterea standard globală fiind 0,2178.

- Dispersiile globale corespunzătoare dozării spectrofotometrice a celor două substanțe-ecran aparțin aceleiași populații statistice (testul F, P=95%).

- Datele obținute prin gaz-cromatografie pentru ambele filtre solare nu diferă semnificativ nici de concentrația reală, nici de rezultatele spectrometrice (t, P=95%), dar aceasta este în primul rând o consecință directă a valorilor semnificativ mai mari ale variației procedeului cromatografic, comparativ cu cel spectrofotometric (F, P=99%).

Testarea prezenței eventualelor erori sistematice s-a realizat prin calcularea parametrilor dreptelor de regresie dintre procentul real de substanță-ecran și valorile regăsite în cele patru variante de aplicare a metodei spectrofotometrice (tabelul 4).

Pentru decelarea tipului de absorbție nespecifică datorată emulsiei-suport și selecția variantei optime de eliminare a acesteia, s-au calculat și rapoartele maximelor prezente în spectrele derivate [27] ale substanțelor-ecran (tabelul 5).

Tabelul 3

REZULTATELE DOZĂRII 4-METOXI-CINAMATULUI DE 2-ETILHEXIL DIN EMULSII DE PLAJĂ

Număr probă	Cantitate adăugată, %	Metoda analitică aplicată		Cantitate determinată, %			
				n	Valoare medie	Abatere standard	Eroare relativă, %
5	2,36	Spectre UV directe	A_{308}	9	2,238	0,0542	-5,2
		Spectre UV derivate	A_{326}	9	2,147	0,0571	-9,2
			$\Sigma A = \lvert A_{326} \rvert + A_{304}$	10	2,039	0,0925	-13,7
6	3,99	Spectre UV directe	A_{308}	3	3,941	0,0401	-1,3
		Spectre UV derivate	A_{326}	3	3,897	0,0052	-2,4
			A_{326}^{cor}	3	3,889	0,0252	-2,6
			$\Sigma A = \lvert A_{326} \rvert + A_{304}$	3	3,812	0,0057	-4,6
7	7,44	Spectre UV directe	A_{308}	6	7,470	0,1697	+0,4
		Spectre UV derivate	A_{326}	6	7,492	0,1919	+0,7
			A_{326}^{cor}	6	7,537	0,2199	+1,3
			$\Sigma A = \lvert A_{326} \rvert + A_{304}$	6	7,458	0,2451	+0,2
8	9,91	Spectre UV directe	A_{308}	6	9,797	0,2792	-1,2
		Spectre UV derivate	A_{326}	6	9,879	0,3236	-0,1
			A_{326}^{cor}	6	9,951	0,3572	+0,4
			$\Sigma A = \lvert A_{326} \rvert + A_{304}$	6	9,778	0,3754	-1,3
		Gaz-cromatografie		6	10,205	0,949	+3

n = număr determinări paralele

Datele prezentate în tabelul 4 relevă faptul că nici una dintre variantele de dozare spectrofotometrică a substanțelor-ecran din emulsiile de plajă nu este afectată de erori sistematice variabile linear cu concentrația. Referitor la erorile sistematice constante, se observă că acestea apar atât la dozarea salicilatului de 2-etilhexil (erori pozitive în cazul spectrelor UV directe, respectiv negative în cel al spectrelor UV derivate în varianta ΣA), cât și la cea a 4-metoxi-cinamatului de 2-etilhexil (erori negative în cazul tuturor variantelor de utilizare a spectrelor derivate), aceste constatări fiind concordante cu distribuția erorilor relative în funcție de varianta de lucru adoptată (tabelele 2 și 3).

Valorile rapoartelor dintre intensitățile maximelor de absorbție din spectrele UV derivate (tabelul 5) arată că la determinarea salicilatului de 2-etilhexil, absorbția nespecifică datorată matricei analitice este de tipul unei curbe pătratice, varianta optimă de eliminare a interferențelor constând în utilizarea maximului negativ situat la 321 nm, ca atare sau corectat prin metoda liniei de baza. Pentru 4-metoxi-cinamatul de 2-etilhexil, caracterizat printr-o absorbtivitate molară de aproape cinci ori mai mare decât cea a salicilatului, influența matricei devine nesemnificativă, rezultatele optime fiind furnizate chiar de spectrele UV directe.

Tabelul 4

PARAMETRII REGRESIEI DE VERIFICARE A PREZENȚEI ERORILOR SISTEMATICE LA DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A UNOR SUBSTANȚE-ECRAN

Substanța-ecran	Parametrii de regresie		Spectre UV directe	Spectre UV derivate		
				$A_{\lambda 1}$	$A_{\lambda 1}^{cor}$	ΣA
Salicilat de 2-etilhexil	Ordonata de origine	Valoare	0,2272	0,0346	-0,1007	-0,2253
		Abatere standard	0,1012	0,0349	0,0442	0,0474
	Panta	Valoare	1,0094	1,0101	1,0129	1,0172
		Abatere standard	0,0149	0,0052	0,0065	0,0070
	Coeficient de corelație		0,9998	1	1	1
4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil	Ordonata la origine	Valoare	-0,0849	-0,2321	-0,1734	-0,3226
		Abatere standard	0,0953	0,0875	0,1674	0,1382
	Panta	Valoare	1,0036	1,0279	1,0261	1,0286
		Abatere standard	0,0144	0,0132	0,0223	0,0209
	Coeficient de corelație		0,9998	0,9998	0,9998	0,9996

Tabelul 5

RAPOARTELE MAXIMELOR PREZENTE ÎN SPECTRELE UV DERIVATE (ORD. I) ALE UNOR SUBSTANȚE-ECRAN

Substanța-ecran		$\lvert A_{\lambda 1} \rvert / A_{\lambda 2}$			$\Sigma A / \lvert A_{\lambda 1} \rvert$			$10 . \lvert A_{\lambda 1}^{cor} \rvert / \Sigma A$		
		n	Valoare medie	Abatere standard	n	Valoare medie	Abatere standard	n	Valoare medie	Abatere standard
Salicilat de 2-etilhexil	Etalon	11	1,5477	0,0045	11	1,6460	0,0020	14	7,6735	0,0156
	Proba 1	9	2,1951 (+41,8%)	0,0214	9	1,4556 (-11,6%)	0,0045	9	8,1293 (+5,9%)	0,0150
	Proba 2	9	1,8012 (+16,4%)	0,0115	9	1,5552 (-5,5%)	0,0036	9	7,8650 (+2,5%)	0,0005
	Proba 3	9	1,6792 (+8,5%)	0,0127	9	1,5955 (-3%)	0,0044	9	7,7549 (+1,1%)	0,0188
	Proba 4	9	1,6269 (+5,1%)	0,0175	9	1,6147 (-1,9%)	0,0066	8	7,7383 (+0,8%)	0,0204
4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil	Etalon	30	3,6204	0,0819	35	1,2766	0,0004	15	9,1909	0,0021
	Proba 5	8	4,8256 (+33,3%)	0,1166	10	1,2051 (-5,6%)	0,0002	-	-	-
	Proba 6	3	3,9938 (+10,3%)	0,0015	3	1,2504 (-2%)	6.10^{-6}	3	9,2807 (+1%)	0,0016
	Proba 7	6	3,6753 (+1,5%)	0,0165	6	1,2724 (-0,3%)	9.10^{-5}	6	9,1927 (+0,02%)	0,0015
	Proba 8	6	3,8096 (+5,2%)	0,0213	6	1,2628 (-1,1%)	0,0001	6	9,2567 (+0,7%)	0,0013

n = număr determinări paralele.

Valorile din paranteze reprezintă eroarea relativă (%) a rapoartelor calculate pentru emulsiile de plajă, față de mediile corespunzătoare etaloanelor respective.

Concluzii

S-a elaborat o metodă nouă, rapidă și precisă, de determinare a substanțelor-ecran din produsele de plajă, bazată pe extracția acestora într-un solvent adecvat și înregistrarea spectrelor UV derivate de ordinul I. Testele efectuate pe probe cu conținut cunoscut de filtre UV uzuale au relevat că metoda spectrofotometrică este mai exactă decât procedeul gaz-cromatografic clasic, erorile relative situându-se în intervalele (-2,4%) – (+0,5%) (salicilat de 2-etilhexil), respectiv (-5,2%) – (+0,4%) (4-metoxi-cinamat de 2-etilhexil).

Procedeul este deosebit de util în special în cazul ecranelor solare cu absorbtivitate molară sub 10000-15000, derivarea curbelor de absorbție UV constituind o variantă eficientă de eliminare, practic totală, a erorilor generate de absorbția nespecifică datorată matricei probei.

Bibliografie

1. JASS, H.E. și ELIAS, P.M., Cosmetics & Toiletries, **106**, nr. 10, 1991, p. 47
2. LEVRAT, B., Parfums, cosmétiques, arômes, **100**, 1991, p. 70
3. WATKINSON, A.C., BRAIN, K.R., WALTERS, K.A. și HADGRAFT, J., Int.J.Cosmet.Sci., **14**, 1992, p. 265
4. ***, Directiva C.E.E. 76/768, Anexa VII modificată prin amendamentul 93/47
5. FINKEL, P., Parf.u.Kosmetik, **75**, nr. 4, 1994, p. 256
6. MASSE, M.O. și HERPOL-BORREMANS, M., Int.J.Cosmet.Sci., **13**, 1991, p. 303
7. KOENIG, H. și RYSCHKA, R., Fresenius' Z.Anal.Chem., **315**, 1983, p. 434
8. KOENIG, H., Fette Seifen Anstrichmittel, **86**, 1984, p. 37
9. KAZUO, I., SUKEJI, S. și YOHYA, W., J.Chromatogr., **513**, 1990, p. 321
10. TAN, H.S.I., SIH, R., MOSELEY, S.E. și LICHTIN, J.L., J.Chromatogr., **291**, 1984, p. 275
11. GAGLIARDI, L., AMATO, A., BRASILI, A., CAVAZZUTTI, G., GATTAVECCHIA, E. și TONELLI, D., J.Chromatogr., **362**, 1986, p. 450
12. GAGLIARDI, L., AMATO, A., BRASILI, A., CAVAZZUTTI, G. și TONELLI, D., J.Chromatogr., **408**, 1987, p. 409
13. GAGLIARDI, L., CAVAZZUTTI, G., MONTANARELLA, L. și TONELLI, D., J.Chromatogr., **464**, 1989, p. 450
14. KAZUO, I., SUKEJI, S. și YOHYA, W., J.Chromatogr., **482**, 1989, p. 240
15. LOWE, N.J. și SHAATH, N.A.Cosmetic Science and Technology Series, Sunscreens, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, **10**,1990, p. 537
16. O'HAVER, T.C. și GREEN, G.L., Anal.Chem., **48**, 1976, p. 312
17. SANCHEZ ROJAS, F., BOSCH OJEDA, C. și CANO PAVON, J.M., Talanta, **35**, 1988, p. 753
18. SHIBATA, S., FURUKAWA, M. și GOTO, K., Anal.Chim.Acta, **65**, 1973, p. 49
19. WAHBI, A.M., ABDINE, H. și BLAIH, S.M., J.Assoc.Off.Anal.Chem., **60**, 1977, p. 1175
20. SUCH, V., TRAVEST, J., GONZALO, R. și GELPI, E., Anal.Chem., **52**, 1980, p. 412
21. PORRO, T.J., Anal.Chem., **44**, 1972, p. 93 A
22. WAHBI, A.M. și EBEL, S., Anal.Chem.Acta, **70**, 1974, p. 57
23. SURMEIAN, M., GEORGESCU, D. și COȘOFREȚ, V.V., Rev.Chim., (București), **45**, 1994, p. 9
24. SURMEIAN, M., Rev.Roum.Chim., **39**, 1994, p. 499
25. PĂLIVAN, C., SURMEIAN, M., TAMAȘ, V., DOBRESCU, D.D. și COȘOFREȚ, V.V., Rev.Chim. (Bucureşti), **39**, 1989, p. 1155
26. SURMEIAN, M., LĂZĂRESCU, M., CIOHODARU, G. și COȘOFREȚ, V.V., Anal.Lett., **12**, 1994, p. 27
27. WAHBI, A.M., ABOUNASSIF, M.A. și AL-KAHTANI, H.M.G., Analyst, **111**, 1986, p. 777

Intrat în redacție : 28. XI. 1995

MARIANA GHINERARU
MIRCEA MOLDOVEANU
CONSTANTIN PĂTROESCU

Studiul interferenţelor în determinarea unor impurităţi metalice în compuşi anorganici ai zincului prin ICP-AES

C.Z.: 543:546.37

The paper presents a study upon the spectral interferences during the analysis of some impurities and dopants, by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in the , from Zn-ultrapure compounds. The spectral interferences between the elements are shown and solutions for their minimizing or avoiding are presented.

Este cunoscut faptul că spectrometria de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES) s-a remarcat de la început ca o tehnică analitică având posibilităţi deosebite [1]. Acest lucru reiese clar şi numai dintr-o scurtă prezentare a principalelor sale caracteristici. Plasma de argon cuplată inductiv cu o temperatură [2] între 6000-10000 K este o sursă de emisie atomică utilizabilă, în principiu, pentru determinarea tuturor elementelor, cu excepţia argonului. Metoda prezintă un domeniu de liniaritate întins pe 5-6 ordine de mărime [3], astfel încât ea poate fi folosită atât pentru determinarea elementelor majore, a elementelor minore (dopanţi, în cazul de faţă), cât şi a impurităţilor din probă, fără a fi necesară diluţia acesteia, ci numai printr-o alegere judicioasă a lungimilor de undă analitice.

ICP-AES s-a impus ca o tehnică analitică "lipsită de interferenţe" [4]. Datorită temperaturii înalte a plasmei în ICP-AES practic lipsesc interferenţele chimice atât de deranjante în AAS (cu care se compară cel mai adesea), iar interferenţele de ionizare sunt mult mai scăzute. Totuşi, tocmai datorită temperaturii plasmei în ICP-AES se manifestă interferenţele spectrale, care sunt uneori deranjante.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat cu ajutorul unui aparat de emisie atomică în plasma cuplată inductiv (ICP-AES), produs al firmei Baird Ltd. tip PSX-18, ale cărui caracteristici constructive sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
CARACTERISTICI CONSTRUCTIVE ALE SPECTROMETRULUI ICP

Generator de radiofrecvenţă	P_{max} = 1000 W, 40,68 MHz
Sistem optic	Czerny-Turner / 0,75 mm
Reţea de difracţie	1800 linii/mm
Apertură	F / 12,8 mm
Rezoluţie	0,014 nm
Dispersie optică	0,74 nm/mm în ordinul I

S-au făcut optimizări în ceea ce priveşte debitul de probă, presiunea în nebulizator, precum şi poziţia bilei de impact din camera nebulizatorului. Parametrii de lucru ai aparatului sunt prezentaţi în tabelul 2.

Chim. MARIANA GHINERARU, chim. MIRCEA MOLDOVEANU, Institutul de Cercetări Chimice Bucureşti; prof.dr.CONSTANTIN PĂTROESCU, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie

Tabelul 2

PARAMETRII DE OPERARE AI APARATULUI

Putere de lucru GRF	600 W
Putere reflectată	< 5 W
Debit argon probă	0,2 l/min
Debit argon auxiliar	0,6 l/min
Debit argon plasmă	10 l/min
Poziţie de observare în plasmă	12 mm
Presiune în nebulizator	4,5 bar
Turaţie pompă peristaltică	700 div
Poziţie bilă impact în camera nebulizatorului	3 mm

În vederea efectuării studiului de sensibilitate a liniilor spectrale au fost preparate soluţii diluate, între 0,5 şi 5 ppm, în funcţie de sensibilitatea elementului de studiat; pentru stabilirea interferenţelor s-au pregătit soluţii de concentraţii diferite (0,5, 1, 5 şi 100 ppm), în funcţie de cazul studiat. Toate soluţiile acestea au fost preparate folosind standarde monoelement pentru AAS, Merck de 1000 ppm. Având în vedere concentraţiile mici de lucru, volumele de standarde de concentraţie 1000 ppm au fost măsurate cu o micropipetă de 0-200 µl. Diluarea s-a făcut cu apă deionizată şi distilată în aparatura de cuarţ.

S-au ridicat spectrele pentru apa distilată şi soluţiile preparate pentru fiecare element în parte şi la fiecare lungime de undă în parte, cu un timp de integrare pe punct de 3 dsec.

Rezultate şi discuţii

O problemă de maximă importanţă în utilizarea sursei ICP în spectrometria de emisie este faptul că în multe din tabelele existente cu lungimi de undă nu sunt înregistrate toate liniile spectrale excitate prin ICP; datele referitoare la intensităţile lor derivă din excitarea în arc sau în scânteie şi nu sunt aplicabile sursei ICP. Tabelele uzuale pentru ICP nu dau indicaţii referitoare la interferenţe foarte mici, deci la linii foarte slabe.

Tabelul 3

COMPARAREA INTENSITĂŢILOR LINIILOR PROEMINENTE DATE ÎN TABELELE ICP CU CELE OBŢINUTE DE AUTORI

Element	Lungime de undă, nm	Fassel (Baird)		Wohlers		Rezultatele noastre	
		I_n/I_b	concentraţie, µg/ml	I/I_{BEC}	concentraţie, µg/ml	$I/I_{3\sigma}$	concentraţie, µg/ml
CdII	214,438	120	10	10290	100	191	1
CdI	228,802	110	10	20580	100	244	1
CuII	224,700	39	10	1129	100	73	1
CuI	327,396	31	10	25000	100	170	1*
FeII	239,562	59	10	20000	100	204	1
FeII	259,940	48	10	116000	100	290	1
MnII	257,710	220	10	900000	100	1848	1
MnII	259,373	190	10	750000	100	1890	1
NiII	221,647	29	10	2080	100	74	1
NiI	232,003	20	10	1171	100	36	1
NiI	231,604	19	10	2480	100	72	1
NiII	230,300	13	10	1171	100	56	1
NiI	352,454	6,6	10	5333	100	38	1
NiI	341,476	6,2	10	4666	100	33	1
PbII	220,353	70	100	218	100	77	5
PbI	216,999	33	100	-**	-**	27	5
PbI	283,306	21	100	243	100	20	5

* Banda de OH

** Tabelele Wohlers nu conţin valoarea I_{BEC} pentru această lungime de undă

I_n, I = intensitatea semnalului analitic

I_b = intensitatea fondului (background)

I_{BEC} = intensitatea concentraţiei echivalente de background

σ = abaterea pătratică standard calculată pentru 20 de măsurători ale backgroundului

Mai mult, s-a observat că în unele cazuri, atunci când aceste date există, ele sunt diferite de la un tabel la altul, sau chiar se întâlnesc cazuri când diferă ordinea sensibilității liniilor spectrale.

De aceea, este preferabil ca atunci când se observă asemenea neconcordanțe, să se facă un studiu amănunțit și comparativ al sensibilității liniilor spectrale analitice, precum și un studiu al interferențelor spectrale, știut fiind că nu în toate cazurile se poate aplica o metodă matematică de corecție interelement.

a) Având în vedere toate acestea, s-au stabilit mai întâi sensibilitățile liniilor spectrale în condițiile de lucru din laborator, pentru acele elemente pentru care existau deosebiri substanțiale în diferitele tabele cu lungimi de undă consultate [5-8].

Astfel, s-au făcut comparații între tabelele Fassel (care corespund, în bună parte, cu tabelele Baird), tabelele spectrale Wohlers și rezultatele obținute în laborator.

Tabelul 3 prezintă comparativ liniile proeminente date în tabelele ICP cu experimentele autorilor pentru câteva elemente de interes în analiza compușilor de zinc.

Indiferent de modul de calcul al semnalului și de concentrațiile la care s-au efectuat determinările, importantă rămâne ordinea sensibilităților liniilor spectrale.

S-a observat că în cazul cadmiului și fierului rezultatele sunt în concordanță cu cele din tabelele Wohlers, deși nu se păstrează raporturile dintre intensitățile liniilor respective. Aceeași situație se întâlnește și în cazul liniilor de Cu(II) 224,700 nm și Cu(I) 327,396 nm. Pentru linia cea mai sensibilă a cuprului, Cu(I) 324,754 nm, raportul $I/I_{3\sigma}$ nu este concludent, deoarece la această lungime de undă s-a observat foarte clar spectrul de bandă al OH, ca o suprapunere totală "direct overlap". Aceasta este datorată probabil și puterii relativ scăzute (600 W) la care s-au efectuat determinările.

În cazul manganului se observă că atât în tabelele Wohlers cât și în cele Fassel, ordinea sensibilității liniilor studiate este aceeași, în schimb ea este inversă în condițiile de laborator experimentale; aceasta deoarece abaterea pătratică standard (σ=3,2), la lungimea de undă Mn(II) 259,373 nm, unde I=6051 este mai mică decât abaterea pătratică standard (σ=4,2) de la lungimea de undă Mn(II) 257,610 nm pentru care I=7765.

La nichel s-au făcut verificări pentru primele trei lungimi de undă prezentate drept cele mai sensibile în tabelele Fassel (Baird) Ni(II) 221,647 nm, Ni(I) 232,003 nm, Ni(II) 231,604 nm, pentru Ni(II) 230,300 nm, precum și pentru ultimele două linii prezentate în Fassel, Ni(I) 352,454 nm și Ni(I) 341,476 nm. Aceste ultime două linii s-au ales deoarece în tabelele Wohlers ele erau prezentate drept cele mai sensibile linii. Rezultatele obținute arată că linia Ni(II) 221,647 nm este cea mai sensibilă (în acord cu Fassel), linia Ni(II) 231,604 nm îi urmează, fiind foarte apropiată ca sensibilitate. În schimb, linia Ni(I) 232,003 nm, prezentată în Fassel a doua ca sensibilitate, este, după rezultatele autorilor, de două ori mai puțin sensibilă decât linia Ni(II) 231,604 nm (a treia în Fassel). Foarte interesant este faptul că linia Ni(II) 230,300 nm este, conform rezultatelor, mult mai sensibilă decât este prezentată în Fassel și chiar în Wohlers. Este, de asemenea, de remarcat faptul că sensibilități ridicate au și liniile Ni(I) 352,454 nm și Ni(I) 341,476 nm, deși sunt prezentate în Fassel ca fiind de aproximativ cinci ori mai puțin sensibile decât linia Ni(II) 221,647 nm; deși rezultatele nu confirmă aprecierea Wohlers, după care aceste ultime două linii ar fi cele mai sensibile; este important că aceste linii sunt proeminente și pot fi utilizate cu bune rezultate.

În cazul plumbului, rezultatele sunt în bună concordanță cu tabelele Fassel; tabelele Wohlers nu dau I_{BEC} pentru Pb(I) 216,999 nm, astfel încât nu s-a putut calcula raportul I/I_{BEC} pentru comparație.

b) Studiul interferențelor spectrale s-a realizat prin suprapunerea spectrelor elementelor de determinat peste spectrele posibililor interferenți (matrice, eventuali dopanți, impurități) la aceleași lungimi de undă. În cazul liniilor netabelate în tabelele Wohlers, s-au făcut experimente cu linii posibil interferente, prezentate în tabelele Saidel.

S-au studiat cinci astfel de cazuri.

A) Influența spectrală a matricei de zinc

Din tabelele de linii spectrale de emisie catalogate de Saidel, au fost alese acele linii spectrale ale impurităților care să nu fie interferate pe cât posibil de liniile de emisie ale matricei. În cazul manganului, linia sa cea mai sensibilă, Mn(II) 257,610 nm, se află în vecinătatea liniei de emisie a matricei, Zn 257,560 nm. Prin suprapunerea a două spectre, unul al manganului, de concentrație 1 ppm, celălalt al zincului, de concentrație 1000 ppm, se constată că, deși liniile sunt apropiate, ele sunt separabile și, mai mult decât atât, linia manganului este mult mai intensă decât cea a zincului, în pofida diferenței de concentrație de trei ordine de mărime, așa cum se vede în figura 1. Pentru o concentrație a matricei de zinc de aproximativ 3% este totuși de preferat ca determinarea manganului ca impuritate să se facă la o altă lungime de undă; totuși, manganul, ca dopant, se poate determina și la această lungime de undă.

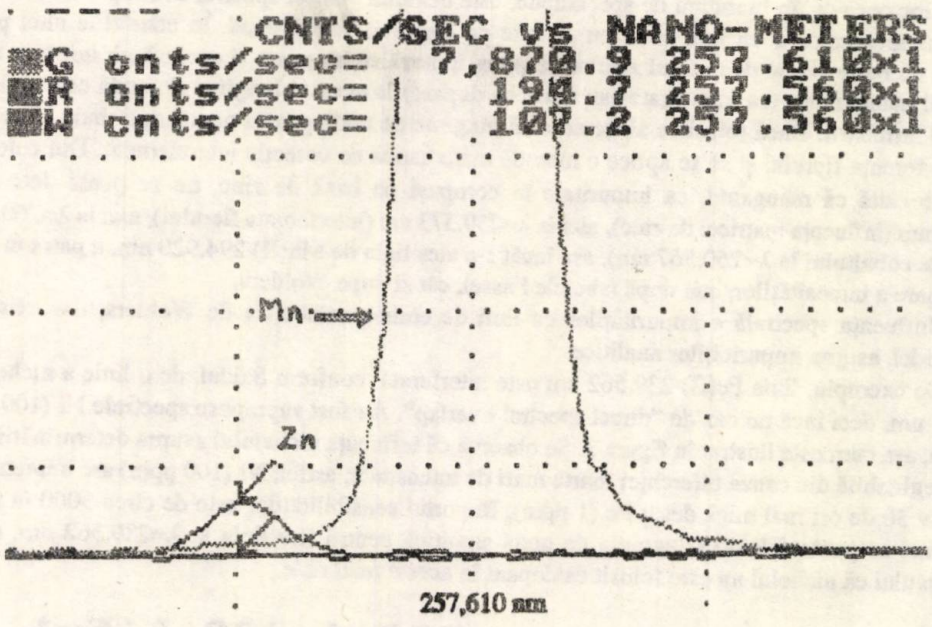


Fig. 1. Influența Zn (1000 ppm) asupra Mn (1 ppm)

B) Influența spectrală a impurităților cu linii de emisie tabelate de Wohlers, asupra impurităților analitice.

Tabelele Wohlers includ linii de emisie în ICP, evident mai puține decât în tabelele Saidel, cu precizări asupra intensităților lor. Prezența unei linii în tabelele Wohlers certifică o intensitate de emisie relativ importantă.

Astfel, linia Mn(II) 259,373 nm este interferată de o linie a fierului, cu aceeași lungime de undă, manganul fiind de circa 765 ori mai intens în aceste condiții. Spectrele Mn (1 ppm) și Fe (5 ppm) au fost suprapuse și sunt prezentate în figura 2.

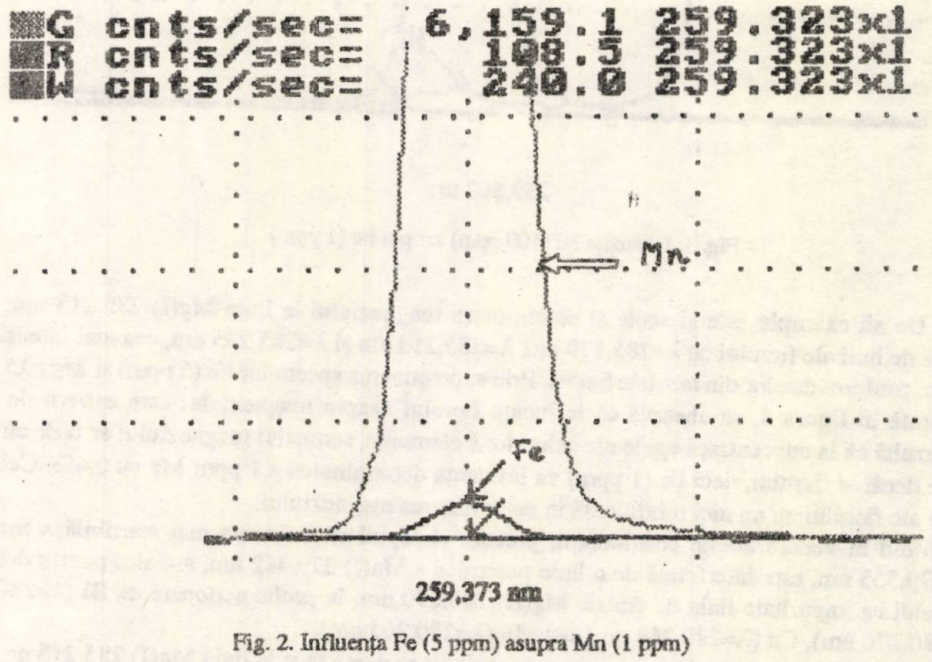


Fig. 2. Influența Fe (5 ppm) asupra Mn (1 ppm)

Are loc ceea ce, în literatura de specialitate, este denumit "direct spectral overlap", fenomen ce nu permite separarea celor două linii chiar cu aparate cu dispersie foarte bună. În condițiile unei prezențe accidentale de Fe în proba de ordinul zecilor de ppm, ipoteză ce nu poate fi exclusă *ab initio*, acuratețea determinării manganului (ca impuritate sau chiar ca dopant) la această lungime de undă este serios pusă sub semnul întrebării. Dacă totuși se alege această lungime de undă pentru mangan, trebuie să se aibă în vedere interferența fierului și să se aplice o metodă matematică de corecție interelement. Din cele arătate până aici, rezultă că manganul, ca impuritate în compuși pe bază de zinc, nu se poate determina la λ=257,610 nm (influența matricei de zinc), nici la λ=259,373 nm (interferența fierului), nici la λ=260,569 nm (interferența cobaltului la λ=260,567 nm), așa încât s-a ales linia de Mn(II) 294,920 nm, a patra în ordinea descrescătoare a intensităților, atât după tabelele Fassel, cât și după Wohlers.

C) Influența spectrală a impurităților cu linii de emisie netabelate de Wohlers, dar existente în tabelele Saidel, asupra impurităților analitice

1. De exemplu, linia Fe(II) 239,562 nm este interferată, conform Saidel, de o linie a nichelului cu λ=239,561 nm, deci încă un caz de "direct spectral overlap". Au fost suprapuse spectrele Ni (100 ppm) și Fe (1 ppm), așa cum este ilustrat în figura 3. Se observă că influența nichelului asupra determinării fierului este însă neglijabilă din cauza diferenței foarte mari de intensitate; astfel, Ni (100 ppm) are o intensitate de aproximativ 30 de ori mai mică decât Fe (1 ppm). Raportul sensibilităților este de circa 3000 în favoarea fierului. Deci se poate folosi ca lungime de undă analitică pentru fier linia la λ=239,562 nm, mai ales datorită faptului că nichelul nu este folosit ca dopant în aceste materiale.

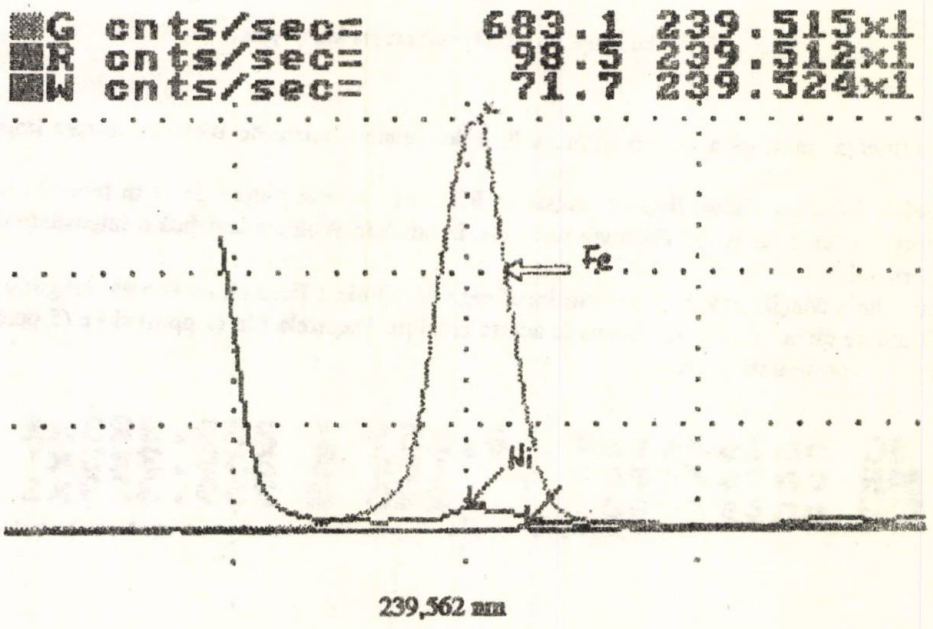


Fig. 3. Influența Ni (100 ppm) asupra Fe (1 ppm)

2. Un alt exemplu este și acela al determinării magneziului la linia Mg(I) 285,213 nm, care ar fi interferată de linii ale fierului cu λ=285,179 nm, λ=285,213 nm și λ=285,235 nm, cea mai intensă fiind cea din mijloc, conform datelor din tabelele Saidel. Prin suprapunerea spectrelor Fe (5 ppm) și Mg (0,5 ppm), așa cum se arată în figura 4, se observă că influența fierului asupra magneziului este extrem de mică; din calcule rezultă că la concentrații egale ale celor două elemente, semnalul magneziului ar fi de circa 250 ori mai mare decât al fierului, deci Fe (1 ppm) va influența determinarea a 1 ppm Mg cu 0,4%. Celelalte linii apropiate ale fierului nu au nici o influență în determinarea magneziului.

Având în vedere aceste considerații, precum și faptul că linia cea mai sensibilă a magneziului, Mg(II) 279,553 nm, este interferată de o linie puternică a Mn(I) 279,482 nm, s-a ales pentru determinarea magneziului ca impuritate linia de emisie Mg(II) 280,270 nm, în probe nedopate cu Bi (λ=280,270 nm), Co (λ=280,270 nm), Cu (λ=280,268 nm) sau Mn (λ=280,265 nm).

Pentru probele dopate, determinarea magneziului se poate face la linia Mg(I) 285,213 nm. Excepție fac probele dopate cu argint, pentru care se poate folosi linia Mg(II) 280,270 nm.

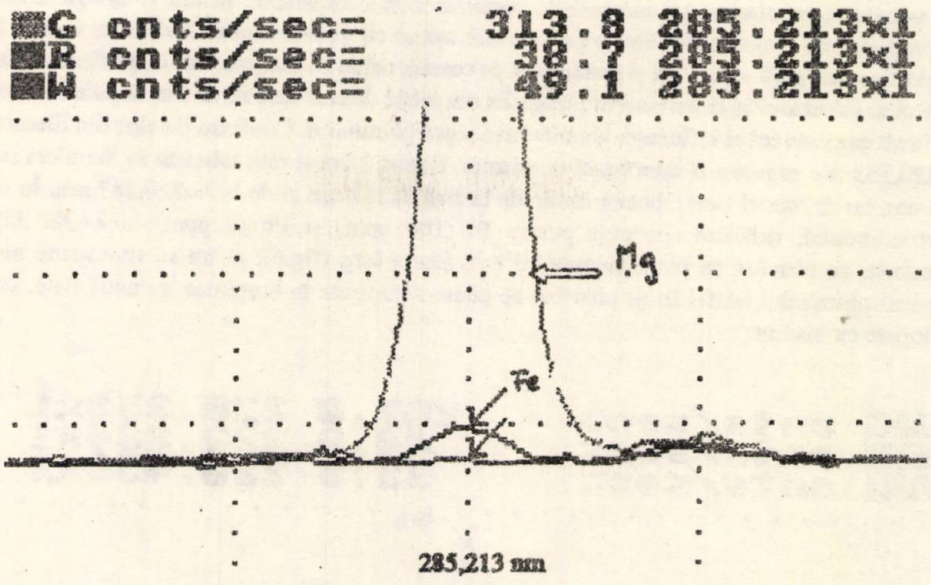


Fig. 4. Influența Fe (5 ppm) asupra Mg (0,5 ppm)

Se știe că dopanții uzuali folosiți pentru materialele luminescente sau de uz optoelectronic sunt Ag, Bi, Co, Cr, Cu, Mn, Sb, în concentrații între 0,3-1%. Datorită concentrației acestora, semnificativ mai ridicată decât a impurităților, influența lor spectrală este mult mai importantă decât cea impuritate-impuritate. De aici și importanța deosebită a studierii amănunțite a acestor interferențe.

D) Influența spectrală a dopanților cu linii de emisie tabelate de Wohlers asupra impurităților analitice

1. Linia Ni(II) 230,300 nm este interferată de o linie a cuprului cu λ=230,312 nm. S-au suprapus spectrele de Cu (100 ppm) și Ni (1 ppm) la lungimea de undă dată, așa cum se ilustrează în figura 5. Este un caz tipic de "wing overlap", care nu poate fi rezolvat decât cu sisteme performante, sau prin lucrul în ordine superioare, ceea ce implică o scădere importantă a sensibilității datorată intensității mai mici în ordine superioare. Se observă că raportul intensităților pentru concentrații egale este circa 100, și este în bună concordanță cu raportul intensităților calculat din tabelele Wohlers (unde este I_{Ni}/I_{Cu}=117).

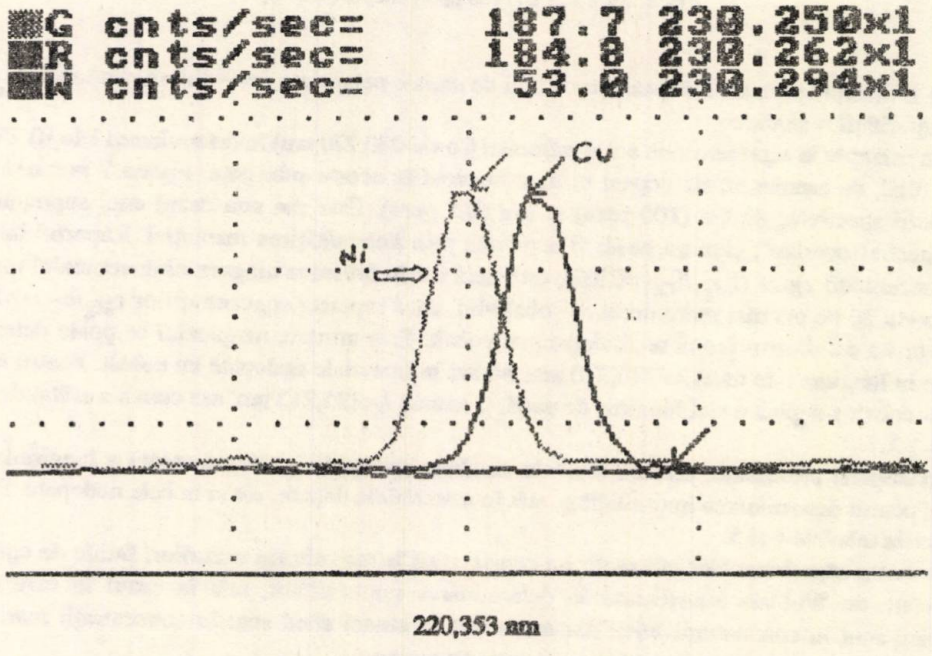


Fig. 5. Influența Cu (100 ppm) asupra Pb (5 ppm)

De asemenea, se observă că intensităţile picurilor sunt comparabile pentru o situaţie care reflectă satisfăcător raportul de concentraţii dintr-o probă reală având ca dopant cupru. Având în vedere faptul că picurile respective sunt greu separabile şi ţinând cont de consideraţiile de mai sus, este de preferat ca linia Ni(II) 230,300 nm să se folosească în determinarea nichelului din probe de zinc care nu au fost dopate cu cupru.

2. Un alt caz este cel al influenţei bismutului asupra plumbului. Conform datelor din literatură, linia de Pb(II) 220,353 nm ar putea fi interferată de bismut. Pentru bismut este tabelată în Wohlers linia de la λ=220,330 nm, iar în Saidel sunt tabelate liniile de la λ=220,312 nm şi de la λ=220,283 nm. În condiţiile obţinute experimental, ridicând spectrele pentru Bi (100 ppm) şi Pb (5 ppm) la λ=220,353 nm şi suprapunându-le, se observă că picul bismutului este foarte larg (fig.6); el nu se suprapune nici măcar parţial cu picul plumbului, astfel încât plumbul se poate determina la lungimea de undă dată, chiar şi în materiale dopate cu bismut.

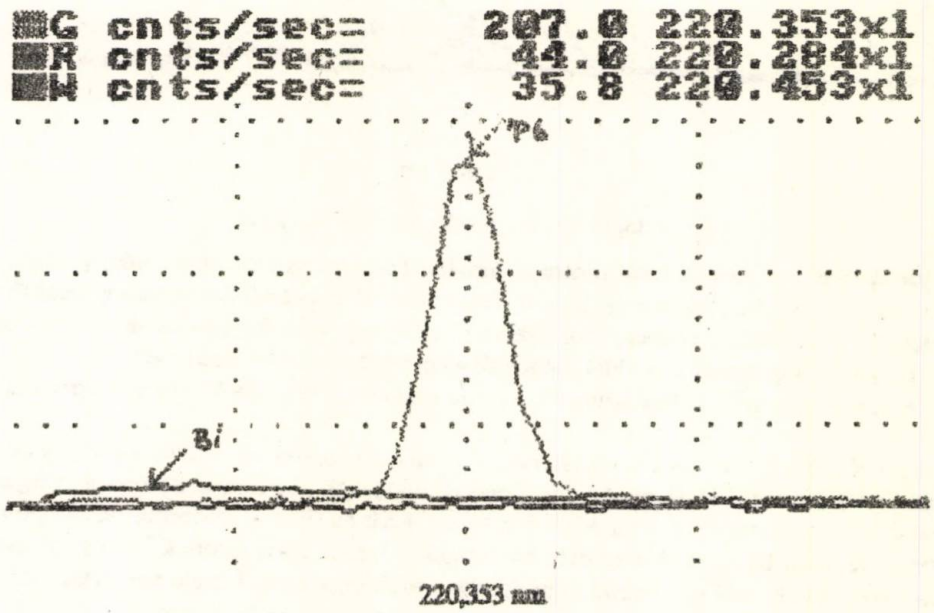


Fig. 6. Influenţa Bi (100 ppm) asupra Pb (5 ppm)

E) Influenţa spectrală a dopanţilor cu linii de emisie netabelate de Wohlers, dar tabelate de Saidel, asupra impurităţilor analitice

Un exemplu în acest sens este cel al influenţei Co (λ=280,270 nm) în determinarea Mg(II) 280,270 nm, cobaltul fiind, de asemenea, un dopant utilizat frecvent în aceste substanţe. Figura 7 prezintă rezultatul suprapunerii spectrelor de Co (100 ppm) şi Mg (0,5 ppm). Este din nou cazul unei suprapuneri totale "direct spectral overlap", care nu poate fi rezolvată prin îmbunătăţirea rezoluţiei. Raportul intensităţilor pentru concentraţii egale (I_{Mg}/I_{Co}=6200), este deci net în favoarea magneziului; semnalul magneziului este de peste 30 de ori mai mare decât al cobaltului, dacă raportul concentraţiilor c_{Mg}/c_{Co}=1/200, adică asemănător cu cel dintr-o probă reală dopată cu cobalt. Prin urmare, magneziul se poate determina fără probleme la lungimea de undă λ=280,270 nm, numai în materiale nedopate cu cobalt. Pentru materialele dopate cu cobalt s-a găsit o altă lungime de undă, şi anume λ=285,213 nm, aşa cum s-a arătat de altfel şi la punctul C) 2.

Exemplele prezentate, precum şi altele similare, au dus la o alegere atentă a lungimilor de undă analitice, pentru determinarea impurităţilor, atât în materialele dopate, cât şi în cele nedopate. Prezentarea lor se face în tabelele 4 şi 5.

În urma experimentelor efectuate s-a constatat că în majoritatea cazurilor, liniile de emisie pentru ICP tabelate de Wohlers interferează în determinarea impurităţilor, atât în cazul în care elementele interferente sunt în concentraţii mici, dar cu deosebire atunci când sunt în concentraţii mari (dopanţi). Totuşi, există şi excepţii de la această constatare şi nu puţine.

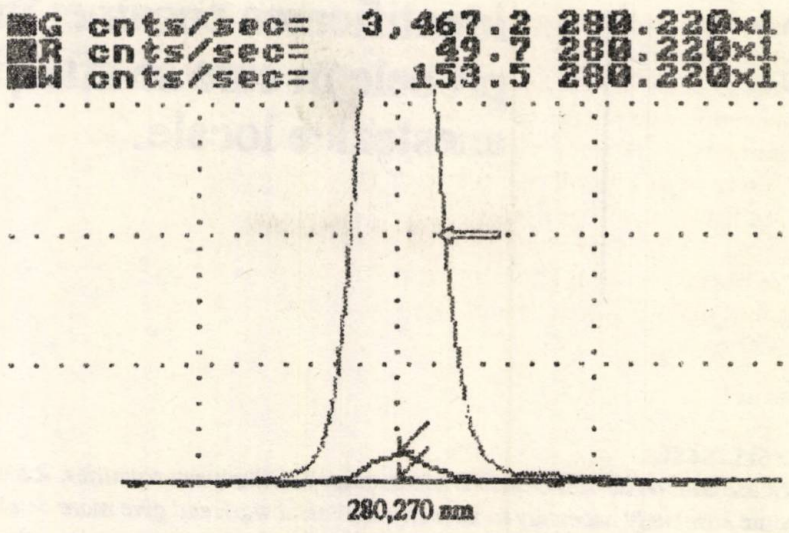


Fig. 7. Influența Co (100 ppm) asupra Mg (0,5 ppm)

Tabelul 4

LUNGIMILE DE UNDĂ ANALITICE ALESE PENTRU MATERIALE NEDOPATE

Element	Lungime de undă, nm
Al	396,152
Ca	393,166
Cd	228,802
Co	228,616
Cr	205,552
Cu	224,700
Fe	239,562
Mg	280,270
Mn	294,920
Ni	231,604
Pb	220,353

Tabelul 5

LUNGIMI DE UNDĂ ANALITICE ALESE PENTRU DETERMINAREA UNOR IMPURITĂȚI ÎN MATERIALE DOPATE CU Bi, Co, Cr, Mn, Sb

Element	Lungime de undă, nm
Ca	396,847
Cd	228,802
Cu	221,810
Mg	285,213
Ni	230,300
Pb	283,306

Concluzii

Având în vedere cele prezentate, este preferabil ca interferențele spectrale ale matricei, dopanților sau chiar ale impurităților asupra elementelor de determinat să fie studiate pentru fiecare element în parte în raport cu toți posibilii interferenți spectrali, indiferent dacă aceste interferențe sunt sau nu menționate în tabelele elaborate strict pentru emisia în ICP. Aceasta dă posibilitatea evitării interferențelor spectrale, fie prin alegerea unor lungimi de undă mai puțin sensibile, dar libere de interferențe, fie prin aplicarea unei metode matematice de corelație interelement acolo unde s-a stabilit că interferența există.

Bibliografie

1. THOMPSON, M. și WALSH, J.N., Handbook of Induction Coupled Plasma Spectrometry, Blackie, New York, 1989, p. 15
2. BOUMANS, P.W.J.M., Theory of Spectrochemical Excitation, Plenum, New York, 1966
3. GREENFIELD, S., McGEACHIN, H.McD. și SMITH, P.B., Talanta, **3**, 1976, p. 1
4. MEYER, G.A., Anal.Chem., **59**, 1987, p. 5
5. WINGE, R.K., FASSEL, V.A., PETERSON, V.J. și FLOYD, M.A., ICP-AES, An Atlas of Spectral Information, Elsevier, Amsterdam
6. ***, Wavelength Table for ICP-AES, Baird Company, 1987
7. WOHLERS, C.C., ICP Inform.Newsletter, **10**, nr. 8, 1985, p. 593
8. SAIDEL, A.N., PROKOFJIEV, W.K. și RAISKI, S.M., Spektraltabellen, Veb Verlag Technik Berlin, 1961

Intrat în redacție : 18. VIII. 1993

ANGELA PANTEA
AUREL POP
ŞTEFAN DOGARU

Identificarea cocainei în probele în care se află şi alte anestezice locale

C.Z.: 615.78:681.3

Illicit use and traffic of COCAINE has increased in European countries. It has become absolutely necessary to intensify analytical work and give more detail information to national authorities. Illicit cocaine sometimes contains other local anesthetics not subject to abuse control, and occasionally suspected cocaine is found to consist exclusively of the latter. The aim of analysis is to use a method which provides high sensitivity, optimum separation and irrefutable identification of all compounds. Ideally, the analysis itself should be performed in one run. So we used TLC, GC, UV and GC/MS, to solve such a problem.

Creşterea producţiei, traficului şi utilizării drogurilor ilicite a devenit o problemă cu implicaţii majore pe plan mondial.

Drogurile "de abuz" pot fi întâlnite în trafic şi la consumatori, ca atare sau în amestecuri cu alte substanţe (diluanţi, adulteranţi etc.). Diluanţii sunt substanţele adăugate drogurilor "de abuz" înainte de a fi distribuite pentru consum, cu scopul de a mări masa acestora, micşorând concentraţia în compus activ. Adulteranţii sunt substanţe distribuite pe piaţă drept droguri "de abuz", cu aspect asemănător acestora, dar cu acţiune farmacodinamică diferită. În trafic se întâlnesc şi amestecuri constituite din droguri "de abuz" şi substanţe puternic active (barbiturice, benzodiazepine, stimulente ale sistemului nervos central), în scopul diminuării unor efecte secundare, nedorite, ale drogului "de abuz" (asocierea cocainei cu diazepamul sau a heroinei cu cofeină).

Datorită naturii complexe a amestecurilor de substanţe întâlnite în traficul ilicit, analiştii din laboratoarele de specialitate în domeniu se confruntă cu o serie de probleme privind separarea, identificarea şi cuantificarea drogurilor "de abuz" plasate sub control internaţional [1,2].

Cromatografia în strat subţire (TLC) este una dintre cele mai răspândite tehnici de separare şi identificare a drogurilor "de abuz". Este la fel de utilă în cazul drogurilor în stare pură ca şi în cazul amestecurilor complexe. Ea a rămas o metodă favorită, datorită simplităţii, reproductibilităţii şi selectivităţii sale.

Deşi TLC este în primul rând o metodă de separare, în condiţii strict controlate poate fi utilizată pentru identificarea şi chiar cuantificarea unor compuşi.

TLC are o serie de avantaje faţă de GC (gaz-cromatografie) sau HPLC (lichid-cromatografie): aparatura este simplă, ieftină şi poate fi utilizată imediat (fără a aştepta intrarea în regim a aparatelor); pot fi analizate simultan mai multe probe alături de martori; permite o mare mobilitate în alegerea fazelor mobile şi staţionare. Trebuie remarcat tot aici că în TLC nu există probleme legate de volatilitatea compusului sau stabilitatea acestuia, iar rezultatele analizelor (plăcile cromatografice) pot fi păstrate atât cât este necesar.

Singurele dezavantaje (care uneori nu sunt de neglijat) sunt sensibilitatea şi reproductibilitatea

Farm. ANGELA PANTEA, ing. AUREL POP, dr.ing. ŞTEFAN DOGARU, Academia Tehnică Militară, Bucureşti

metodei, care sunt mai scăzute decât la GC sau HPLC. Îmbunătățirile aduse de cromatografia pe strat subțire de înaltă performanță (HPTLC) reduc considerabil aceste inconveniente.

Alături de sistemele clasice utilizate pentru separarea bazelor azotate, a acizilor și a compușilor neutri, au fost studiate și sisteme specifice unor grupe de droguri.

Cocaina este bine separată de opiacee folosind sistemul Davidow [3] (acetat de etil-metanol-amoniac 25%, în raportul 85-10-5), dar nu și de o serie de anestezice locale cu care cocaina este adesea adulterată. Bastos și Hoffman [4] au stabilit că separarea cocainei de alte anestezice locale nu este o problemă simplă și au exemplificat prin utilizarea a patru sisteme diferite de solvenți.

Sistemul TLC utilizat de Moffat și Clare [5] (ciclohexan-toluen-dietilamină, în raportul 75-15-10), separă totuși satisfăcător cocaina de o serie de anestezice locale. Vinson și colaboratorii [6] au experimentat patru sisteme de solvenți, dintre care unul (acetat de etil-metanol-amoniac 25%, în raportul 100-18-1,5), s-a dovedit a da rezultate relativ bune în separarea cocainei de alte anestezice locale. Baker și Gough [7] au utilizat plăci de silicagel 60F254, reușind o separare destul de bună cu sistemul metanol-amoniac 2N-azotat de amoniu 1N, în raportul 27-2-1. Detecția a fost făcută prin examinarea plăcilor sub lampa de UV la 254 și 366 nm.

Pentru obținerea celor mai bune limite de detecție au fost utilizați diverși reactivi de relevare, dintre care sunt menționați: N,2,6-triclor-*p*-benzochinon-imina, reactivul Dragendorff, *p*-D ABA (*p*-dimetilaminobenzaldehida), acidul iodoplatinic [8].

Îmbunătățirea selectivității cromatografiei de gaze (GC) convenționale s-a realizat în ultimii ani prin utilizarea unor combinații de mai mulți detectori, precum și prin apariția coloanelor capilare moderne. Baker [9] a descris pentru prima dată un sistem GC cu doi detectori conectați în paralel la o coloană capilară printr-un separator (spliter). Detectorii folosiți au fost un FID (detector cu ionizare în flacără) și un NPD (detector cu ionizare în flacără, selectiv față de azot și fosfor), operând în modul azot. Utilizarea unui standard intern elimină micile variații în timpii de retenție, precum și micile erori în răspunsurile NPD. Introducând semnalele detectate (timpii de retenție relativă și ariile relative ale picurilor) într-un computer, acestea sunt comparate automat cu valorile preînregistrate, rezultate în urma analizei unor amestecuri standard. Toleranțele fixate pentru aceste comparații trebuie să fie suficient de mici spre a minimaliza riscul unei identificări false (fals pozitiv), iar pe de altă parte, destul de mari pentru a evita erorile de nedepistare (fals negativ). Un asemenea sistem are multe avantaje. Costul echipamentului este rezonabil, iar când se recurge la un autoinjector, precizia și operativitatea cresc considerabil.

Desigur, în ultima vreme, cuplajul GC-MS (un gaz-cromatograf care folosește ca detector un spectrometru de masă) rezolvă într-un mod precis și elegant analiza amestecurilor complexe de droguri. Există și aici o serie de limite legate de volatilitate și stabilitate termică (cum este cazul LSD).

Evaluarea performanțelor cromatografice a cunoscut și ea o serie de îmbunătățiri. În locul timpului de retenție se folosește timpul de retenție relativă, iar mai nou, indicele de retenție. Acest ultim mod de exprimare utilizează o serie omoloagă *n*-parafinică pentru a stabili puncte de referință pe scala pe care se încadrează și valorile detectate pentru compușii de analizat.

Spectrometria de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet este una dintre metodele des utilizate în analiza cantitativă a stupefiantelor, și cu anumite limitări, chiar în identificarea acestora. Selectivitatea spectrală poate fi îmbunătățită printr-o serie de tehnici instrumentale perfecționate cum sunt spectrometria diferențială sau cea a derivatelor superioare [10]. Spectrometria diferențială este o metodă de compensare a prezenței materialelor contaminante care interferează în spectrul stupefiantului ce trebuie identificat sau cuantificat. Spectrometria derivatelor superioare apelează la transformări matematice, care duc la spectre cu o structură mai densă, caracteristică, prezentând astfel o putere discriminatorie superioară. Utilitatea spectrometriei UV-VIS poate fi extinsă când aceasta e cuplată cu o metodă puternică de separare cum este HPLC (cromatografia lichidă de înaltă performanță).

Partea experimentală

Raționamentele de natură practică au determinat luarea în studiu a amestecurilor: cocaină/benzocaină, cocaină/lignocaină, cocaină/procaină.

Pentru rezolvarea problemelor de separare și identificare a cocainei în amestec cu anestezicele locale, s-au folosit următoarele tehnici analitice: cromatografia pe strat subțire, spectrometria în UV-VIS, cromatografia de gaze, gaz-cromatografia cuplată cu spectrometria de masă.

Rezultatele obținute prin metoda cromatografiei pe strat subțire sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Sistemul de solvenți	*Rf*			
	Cocaină	Benzocaină	Lignocaină	Procaină
Cloroform/ Metanol=9/1	47	57	71	31
Ciclohexan/ Toluen/ Dietilamină = 75/15/10	45	5	35	5
Metanol/ Amoniac=99/1	65	67	70	54
Metanol/ *n*-Butanol = 6/4+0,1 mol/l NaBr	30	87	69	42

Pentru determinări au fost folosite plăci de silicagel 60G cu grosimea stratului de 0,25 mm și plăci 60F254, toate pe suport de sticlă. Au fost experimentate și comparate o serie de sisteme de solvenți, selectate din literatura de specialitate (tabelul 1).

Pentru obținerea unei limite de detecție cât mai scăzute, s-a recurs la diferite modalități de vizualizare, astfel: observarea cromatoplăcilor sub lampa de UV la 254 și 366 nm; revelarea cromatoplăcilor cu reactiv Dragendorff; revelarea cu reactiv Dragendorff, uscare și sprayere cu soluție de acid sulfuric 20%; revelare cu hexacloroplatinat de potasiu; revelare cu *p*-DABA (*p*-dimetilaminobenzaldehidă); revelare cu hexacloroplatinat de potasiu, uscare și sprayere cu *p*-DABA.

Rezultatele analizelor efectuate prin spectrometrie UV-VIS sunt prezentate în spectrele din figurile 1-3. Determinările au fost efectuate numai pe amestecuri de două componente (dintre care unul cocaina), încercând de fiecare dată decelarea compusului de interes (cocaina).

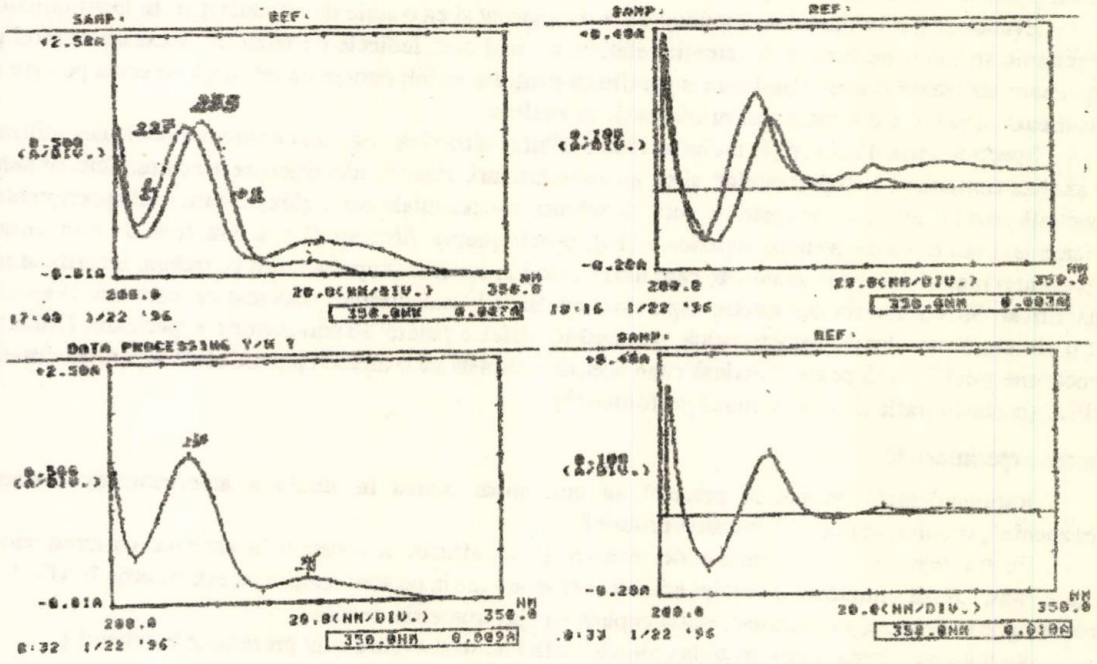


Fig. 1. Spectrele UV ale procainei - *1*, cocainei - *2*, ale amestecului de procaină și cocaină (1/1 în volume din soluțiile de 0,004%) - *3*, precum și pentru derivatele acestora

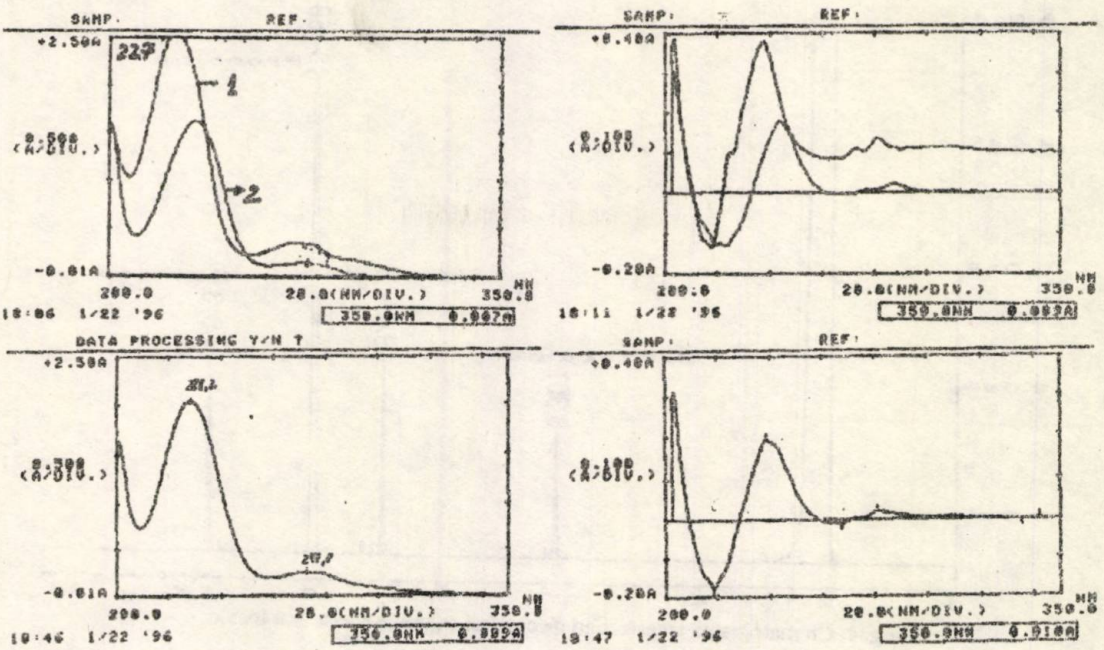


Fig. 2. Spectrele UV ale benzocainei - *1*, cocainei - *2*, ale amestecului de benzocaină și cocaină (1/1 în volume din soluțiile de 0,004%) - *3*, precum și pentru derivatele acestora

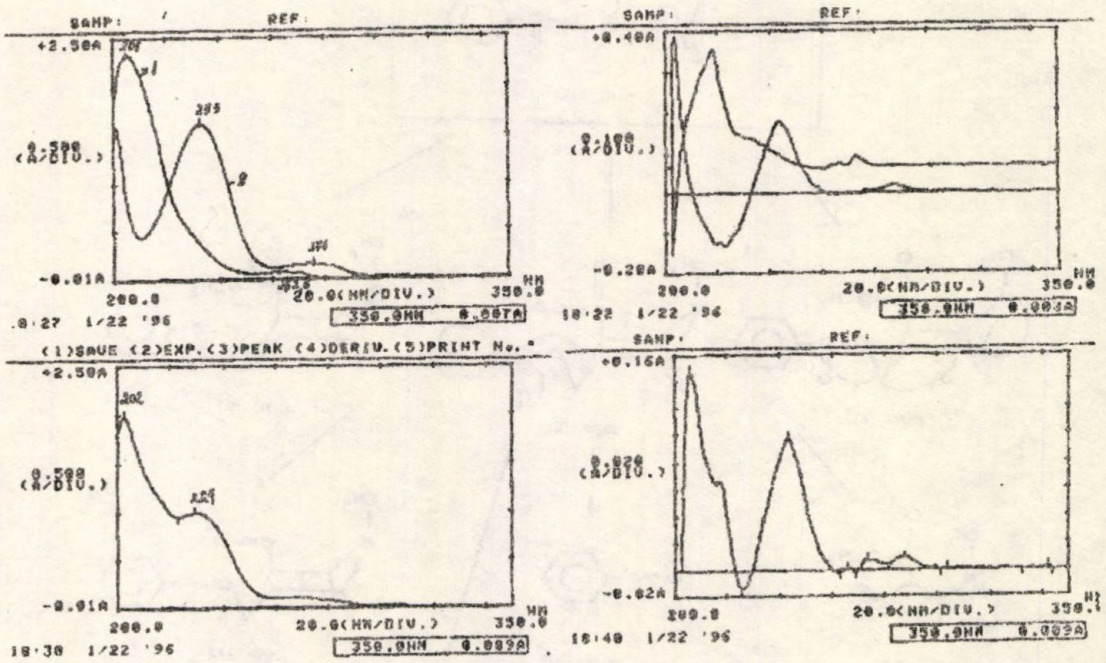


Fig. 3. Spectrele UV ale lidocainei - *1*, cocainei - *2*, ale amestecului de lidocaină și cocaină (1/1 în volume din soluțiile de 0,004%) - *3*, precum și pentru derivatele acestora

Pentru experimentări s-a folosit un spectrofotometru cu dublă rază Shimadzu UV-160, care permite și prelucrarea prin derivatizare a spectrelor rezultate. S-au folosit soluții apoase acide (1 ml HCl la 100 ml de apă distilată), cu concentrații de 0,004%. S-a procedat la compararea spectrelor amestecurilor cu cele ale cocainei.

Determinările prin GC și GC-MS au fost realizate cu ajutorul unui aparat HP-5890 serie II și a unui GC-8000/MS-800 Fison. S-au utilizat coloane capilare de tip OV-1 cu lungimea de 25 m, diametrul interior de 0,32 mm și o grosime a stratului de 0,52 μ.

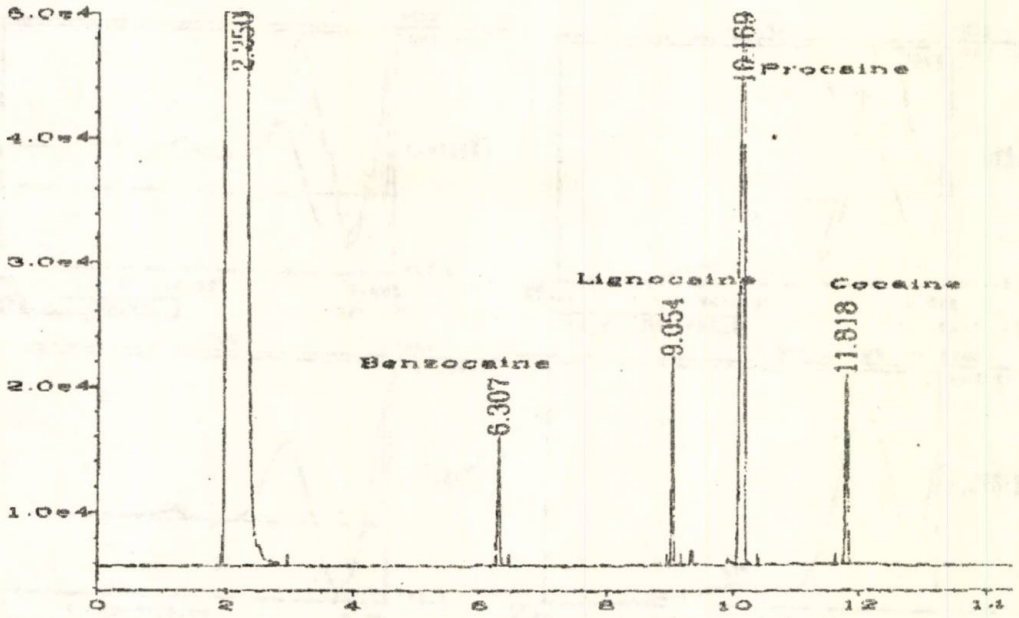


Fig. 4. Cromatograma amestecului de cocaină cu unele anestezice locale

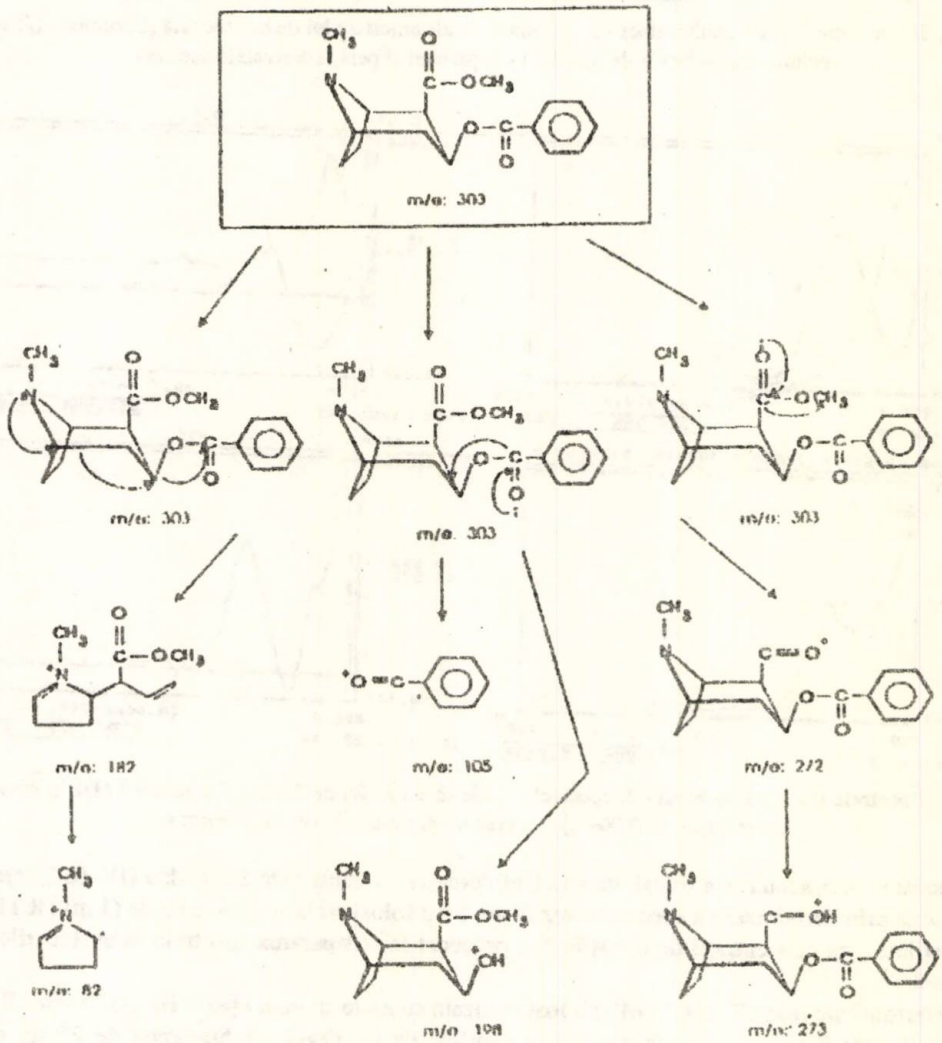


Fig. 5. Interpretarea spectrului de masă al cocainei

Instrumentele au operat în modul split, cu o raţie de splitare de 50:1. Injectorul şi detectorul au fost menţinute la 270°C, în timp ce temperatura coloanei a fost programată să crească cu 10°-15°C/min, de la 100° la 300°C. S-a folosit drept gaz purtător azotul, la un debit de 0,5 l/min. În figura 4 este prezentată cromatograma cu cea mai bună rezoluţie a amestecului de cocaină, procaină, lignocaină şi benzocaină, spectrele de masă ale compuşilor de mai sus, precum şi interpretarea spectrului de masă al cocainei.

În determinările TLC, GC ŞI CG/MS au fost folosite soluţii în cloroform, după cum urmează: 0,322 mg/ml cocaină, 0,216 mg/ml lignocaină, 0,244 mg/ml benzocaină, 0,54 mg/ml procaină.

Concluzii

Analizând rezultatele obţinute după efectuarea determinărilor prin metodele prezentate, se pot menţiona următoarele:

– TLC poate fi utilizată pentru punerea în evidenţă a cocainei aflate în amestec cu alte anestezice locale; cel mai bun sistem de solvenţi s-a dovedit a fi metanol/*n*-butanol=6/4+0,1 mol/l bromură de sodiu, care prezintă o separare netă între compuşii din amestec; cei mai buni revelatori au fost: reactivul Dragendorff, urmat de acid sulfuric 20% şi acidul iodoplatinic, urmat de *p*-DABA; s-a ajuns la o limită de detecţie de 0,5 μg cocaină.

– Spectrometria UV dă rezultate satisfăcătoare numai în cazul amestecurilor formate din doi componenţi; maximele de absorbţie ale compuşilor de interes sunt relativ apropiate, ceea ce face necesară studierea cu mare atenţie a spectrelor pentru a putea decela picurile caracteristice cocainei de la 233 nm şi 275 nm; procedând la studierea derivatelor de ordinul întâi ale spectrelor, s-a constatat apariţia unor minime şi maxime care permit o mai bună individualizare şi comparare a rezultatelor obţinute;

– Condiţiile de lucru alese au dus la obţinerea unei bune rezoluţii a cromatogramei GC a amestecului analizat; s-a încercat determinarea concentraţiei cocainei prin metoda SIM (monitorizarea unui singur ion), utilizând un cuplaj GC/MS; este dificil de realizat o bună cuantificare, deoarece picurile majore, de regulă alese în metoda SIM, sunt identice pentru mai mulţi compuşi din amestec.

Bibliografie

1. ***, Convenţia unică asupra stupefiantelor din 1961 amendată prin protocolul din 25 martie 1972
2. ***, Convenţia din 1971 privind substanţele psihotrope (tabelele 1-4)
3. DAVIDOW, B. şi PETRI, N.L., Am.J.Chem.Path, **50**, 1968, p. 714
4. BASTOS, M.L. şi HOFFMAN, D.B., Cocaine: Chemical, Biological, Clinical, Social and Treatment Aspects, CRC Press, Ohio, 1977
5. MOFFAT, A.C. şi CLARE, B., J.Pharm.Pharmacol., **26**, 1974, p. 665
6. VINSON, J.A., HOOZMAN, J.E. şi WARD, C.E., J.Forens.Sci., **20**, 1975, p. 552
7. BAKER, P.B. şi GOUGH, T.A., J.Forens.Sci., **24**, 1979, p. 847
8. MATH, HO, Analytical Methods in Forensic Chemistry, Ellis Harwood Limited, Chichester, Anglia, 1990
9. BAKER, J.K., Identification and Chemical Classification of Drugs Based on GC analysis, Anal.Chem., **49**, 1977, p. 906
10. CHRISTIAN, G.D., Trace Analysis, J.Wiley and Sons Inc., Canada, 1986

Intrat în redacţie : 1. II. 1996

ISHRAT REHANA
S. HUSSAIN
M.Z. IQBAL
DIN MOHAMMAD

Procedeu spectral de studiere a influenţei diferiţilor purtători asupra determinării exacte a siliciului în matrice refractare

C.Z.: 546.28:543

The determination of Si using various carriers was carried out by carrier distillation dc-arc Atomic Emission Spectrographic method. The carriers investigated were, NaF, LiF, BaF_2, SrF_2, GaF_3, AgCl and Ga_2O_3. The linearity at trace level, range of estimation and vapourization characteristics were also studied.

Uranium Oxide standards containing 10, 20, 50, 100 and 150 µg/g Si were excited with carrier under a 10 dc-arc. Evaporation behaviour was studied using moving plate technique. Fluoride carriers showed a remarkable sensitivity level even at 10 µg/g.

Determinarea elementelor la nivel de urme în matrice de uraniu a fost întotdeauna o problemă controversată datorită faptului că fondul uraniului produce un spectru de emisie foarte bogat în linii.

Datorită acestui fapt detecţia anumitor elemente inclusiv Si, îndeosebi când este prezent în concentraţii foarte mici, devine dificilă şi probabilitatea interferenţei liniilor spectrale este mărită în mare măsură conducând la rezultate eronate. De aceea tehnica distilării cu purtători este folosită în mod obişnuit, ca ajutând la suprimarea evaporării uraniului şi astfel poate fi evitat fondul complex şi indezirabil al uraniului [1-5]. Totuşi şi în astfel de condiţii detecţia şi măsurarea Si, prezent în concentraţii scăzute, prezintă alte probleme, cea mai importantă fiind probabilitatea unui aspect de saturare a intensităţii liniei sale. De aceea, pentru determinarea exactă a Si, cel mai bun purtător necesar trebuie fie, ca urmare a unei reacţii chimice în interiorul craterului electrodului, să accelereze evaporarea sa transferându-l astfel în coloana de vapori, fie să-l antreneze pur şi simplu în coloana de plasmă producând condiţiile optime pentru analiza Si.

Mulţi cercetători au utilizat o varietate de reactivi termochimici pentru îmbunătăţirea sensibilităţii şi reproductibilităţii Si la nivel de urme [6, 7]. Totuşi există o necesitate imperativă a unui purtător care să fie cel mai potrivit pentru studierea comportării Si în matrice refractare ca uraniul. În acest studiu s-a realizat o cercetare exclusiv pentru a determina Si în domeniul de concentraţie 10-50 µg/g în prezenţa diverşilor purtători de cloruri mono-, bi- şi trivalente şi oxizi. Au fost realizate şi reprezentate curbe de vaporizare pentru a explora comportarea la excitare. A fost evident că purtătorii de fluorură utilizaţi au prezentat o sensibilitate remarcabilă, chiar la nivelul de 10 µg/g. Totuşi pentru întreg domeniul de 10-150 µg/g AgCl, GaF_3 şi Ga_2O_3 pot fi cei mai buni purtători.

Partea experimentală

Materiale

Toate substanţele chimice utilizate drept purtători şi matricea de U_3O_8 au fost de grad spectral pur (Johnson şi Matthey) şi utilizate ca atare fără nici un tratament ulterior. Matricea a fost certificată de furnizor drept conţinând < 2 ppm Si. Toate celelalte substanţe chimice au fost, de asemenea, de cea mai bună puritate disponibilă.

Aparatură

Pentru acest studiu s-a folosit un spectrograf de emisie atomică model Mark IV (3,4 M Ebert Mounting Jarrel Ash), prevăzut cu fotoprocesor Jarrel Ash şi cu densitometru fără înregistrare. Mai multe amănunte sunt date în tabelul 1.

Dr. ISHRAT REHANA, dr. S. HUSSAIN, Nuclear Chemistry Division, Pinstech, P.O. Nilore, Islamabad
Dr. M.Z. IQBAL, dr. DIN MOHAMMAD, Universitatea din Punjab, Institutul de Chimie, Lahore

Tabelul 1

SPECIFICAȚIA ECHIPAMENTULUI ȘI CONDIȚIILE ANALITICE

Spectrograf	3,4 M, Ebert Mounting, Jarrel Ash
Lățimea fantei	10 μ
Înălțimea fantei	2 mm
Rețea	591 caneluri/mm (marcate la 4000 Å)
Unghiul rețelei	9,61
Domeniul de lungimi de undă	225-345 (ordinul 2)
Distanța între electrozi	3 mm
Timp de expunere	5, 10 și 60 s
Timp de dinainte de ardere	0
Curent	10 A
Evacuare	Deschis
Electrozi, anod Sarcină anod Catod	Graphite RW0048, pedestal RW0044, Scribner-Mullin RW0063
Emulsie placă	SA-1, Kodak
Revelator	D-19
Fixator	Kodak (A+B)
Atmosferă	Aer

Prepararea standardelor

Pentru prepararea fiecărui standard, 10 g de U_3O_8 pulbere s-au dizolvat într-o cantitate mică de acid azotic (grad Aristar). La aceasta s-a adăugat 1 ml de soluție standard de Si de 1000 ppm și s-a încălzit încet la temperatură joasă până la evaporare la sec.

Se încălzește în continuare, inițial pentru a-l transforma în UO_3 și apoi la U_3O_8 la 850° C, timp de o oră, într-un cuptor. Se va obține astfel un standard de uraniu conținând aproximativ 100 μg/g și în matricea de uraniu. Acest standard a fost analizat, înainte de utilizare, folosind binecunoscuta metodă spectrofotometrică [8]. Alte standarde au fost preparate în mod asemănător.

Procedeu:

Într-o capsulă de plastic s-au cântărit 500 mg din fiecare standard și s-au amestecat cu un purtător corespunzător 5% (în greutate). Porțiuni de 100 mg din aceste amestecuri au fost transferate în craterele anozilor și presate cu o unealtă prevăzută cu orificii pentru a produce în materialul compact orificii necesare eliberării uniforme a vaporilor de impurități. Apoi fiecare standard a fost excitat în probe cvadrupte (în număr de 4).

Probele utilizate pentru studiul comportării la evaporare au fost excitate pe grupe. Prima, cu LiF, NaF, BaF_2 și SrF_2 drept purtători; a doua, cu Ga_2O_3 și AgCl, iar a treia cu GaF_3 au fost excitate timp de 100, 170 și respectiv 60 s.

Pentru studiul intensității față de concentrație, toate probele au fost excitate o perioadă fixă de timp de 60 s.

Pentru evaluarea aspectului evaporării, s-a utilizat tehnica plăcii mobile, iar plăcile au fost mișcate cu 2 mm la fiecare 5-10 s, în funcție de purtătorul standard. Toate procedeele fotografice au fost realizate în concordanță cu practicile recomandate în ASTM E-115-87, iar calibrarea plăcii a fost făcută conform ASTM E-116-81. Detalii asupra aparaturii, electrozilor și reactivilor foto utilizați și date asupra condițiilor analitice sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Rezultatele privind evaporarea Si utilizând purtătorii de LiF, BaF_2, SrF_2 sunt date în figura 1. Rezultatele privind evaporarea Si utilizând GaF_3, AgCl și Ga_2O_3 drept purtători sunt prezentate în figura 2.

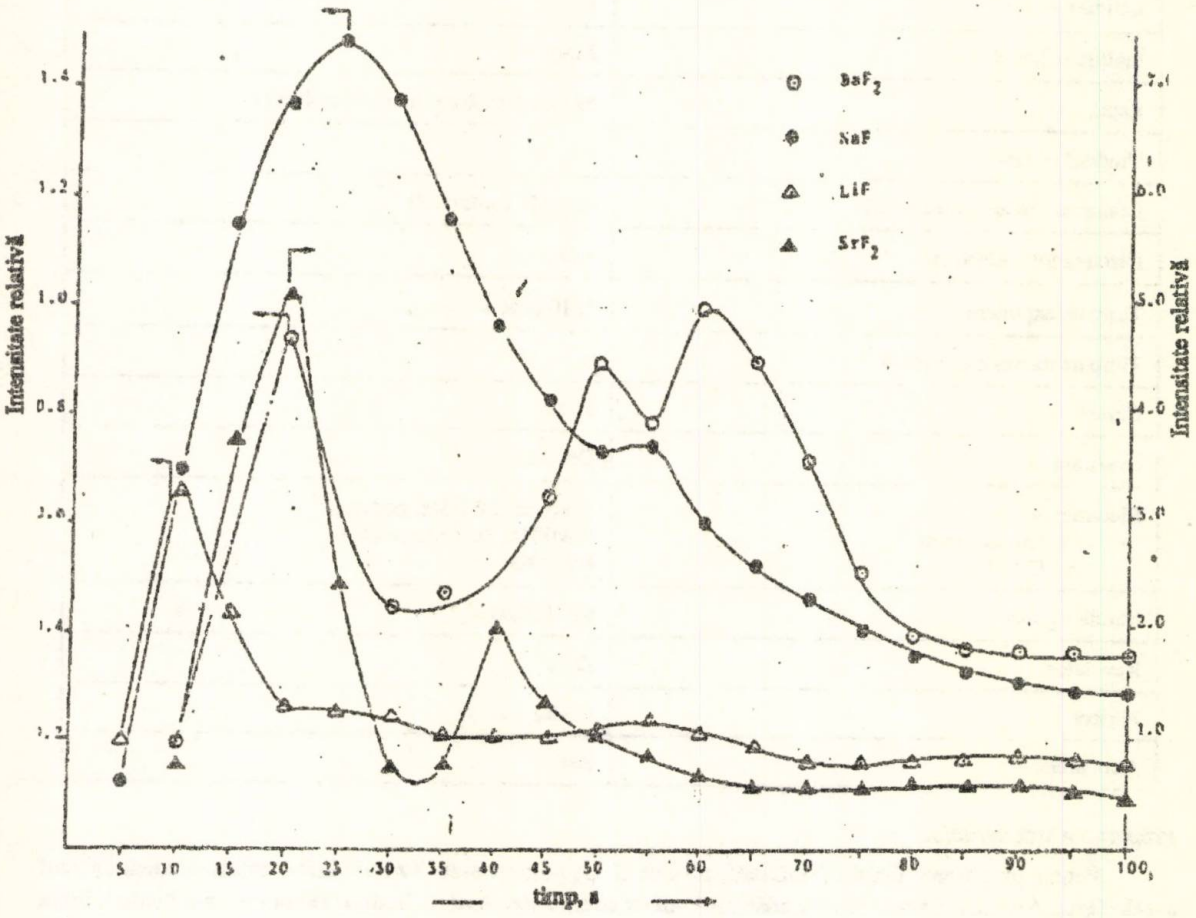


Fig. 1. Aspectul evaporării Si cu diverși purtători simpli

După cum este evident din figurile 1 și 2, curbele de evaporare pentru NaF și LiF_4 și acelea pentru BaF_2 și SrF_2 sunt în mare măsură comparabile.

LiF și NaF prezintă primul pic majoritar, cu numai o mică contribuție a etapei următoare. Dar BaF_2 și SrF_2 ambele au condus (înregistrat) la două picuri.

Totuși NaF și SrF_2, ca purtători, prezintă sensibilitate mai mare (mai bună) decât LiF și respectiv BaF_2. Din aceste rezultate se deduce (se presupune) că în cazul purtătorilor de LiF și NaF, un mecanism de reacție chimică paralel cu acțiunea purtătorului sau acțiunea solventului, pot să fie operativi (eficienți). Totuși, pentru ceilalți doi purtători, de exemplu BaF_2 și SrF_2, comportarea la evaporare poate fi legată de prezența celor doi atomi de fluor în moleculă, eliberarea lor putând fi dependentă de timp în condițiile de excitare sugerând o reacție chimică drept mecanism de bază pentru un asemenea aspect al evaporării.

Aspecte similare pot fi imaginate în cazul GaF_3 deoarece fluorul va fi ușor accesibil pentru o reacție chimică pentru a forma SiF_4. Acest efect combinat cu temperatura joasă de sublimare a GaF3, de exemplu 800°C, poate fi responsabil pentru această evaporare rapidă, procesul chimic putând totuși juca un rol dominant, neputându-se exclude total acțiunea purtătorului.

Evaporarea în prezența purtătorilor AgCl și Ga_2O_3, reprezentată în figura 2, prezintă un răspuns mai mult sau mai puțin constant. Aceasta pare să sublinieze faptul că simpla acțiune a purtătorului poate fi responsabilă pentru o asemenea evaporare.

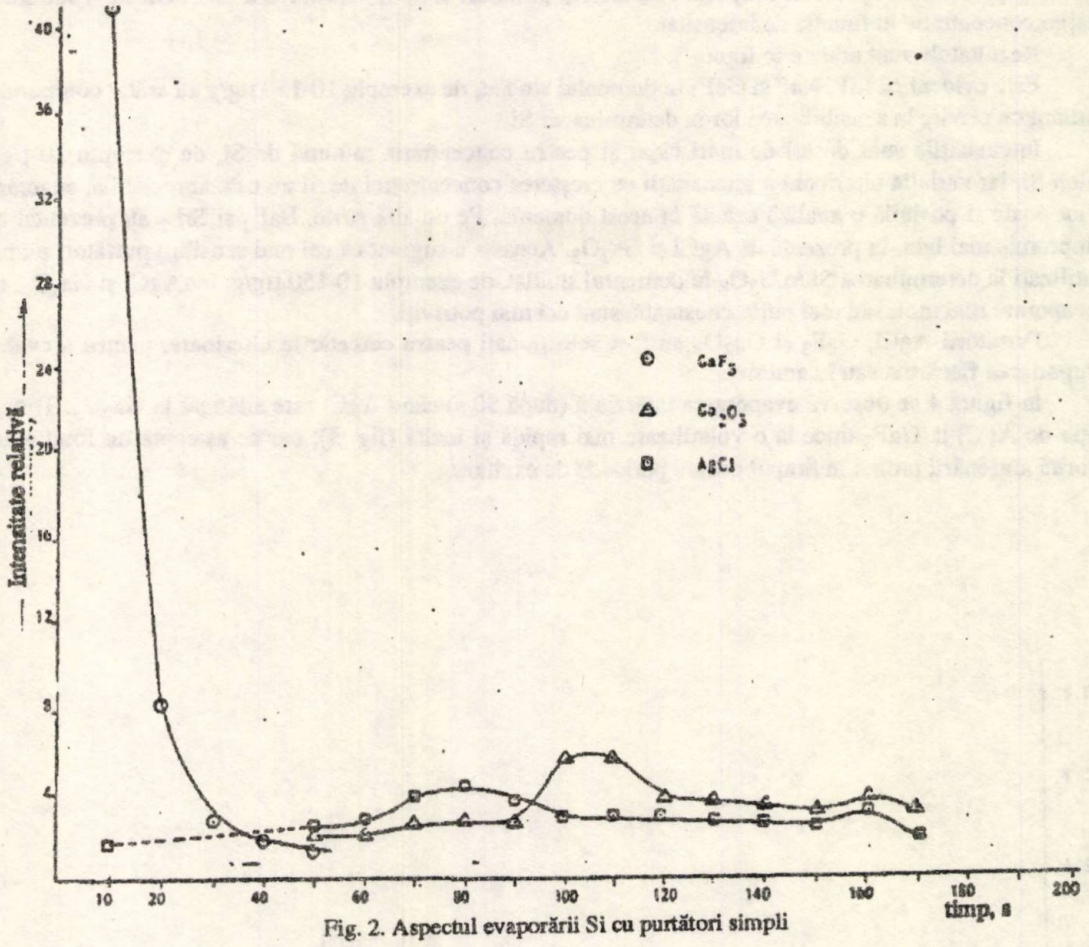


Fig. 2. Aspectul evaporării Si cu purtători simpli

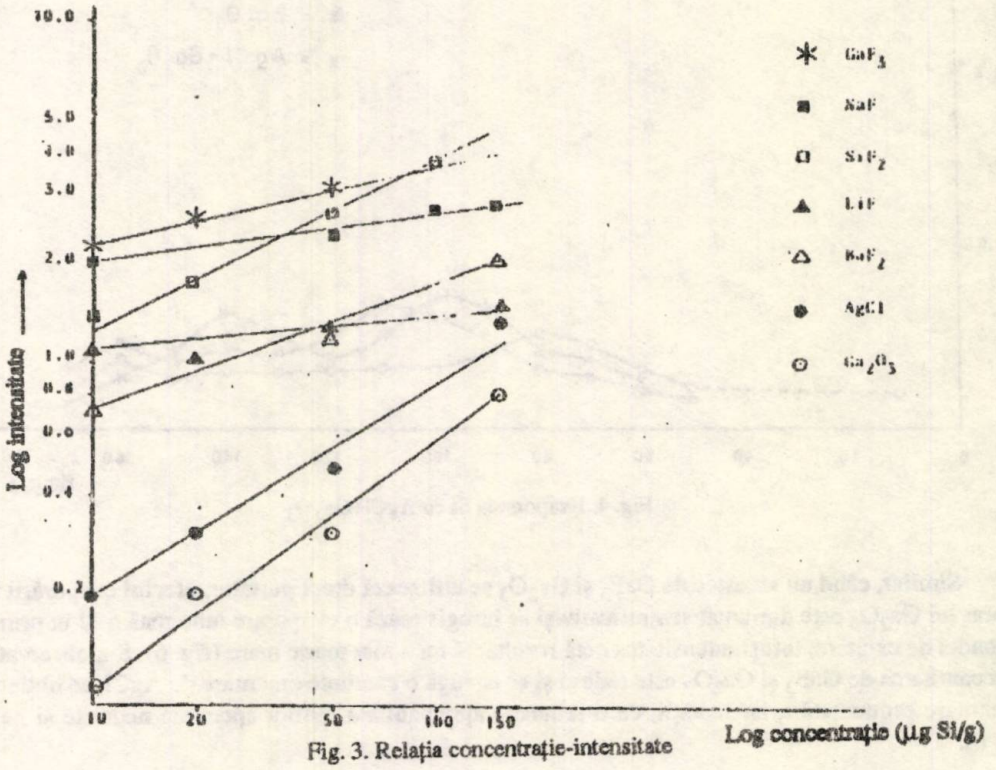


Fig. 3. Relația concentrație-intensitate

După studiul aspectului evaporării cu diferiți purtători simpli, cercetarea a fost extinsă la stabilirea relației concentrație în funcție de intensitate.

Rezultatele sunt arătate în figura 3.

Este evident că LiF, NaF și GaF_3 în domeniul studiat, de exemplu 10-150 μg/g au arătat comportare similară cu privire la sensibilitatea lor în determinarea Si.

Intensitățile sunt destul de mari chiar și pentru concentrația minimă de Si, de exemplu 10 μg/g etalon Si, iar variația ulterioară a intensității cu creșterea concentrației de Si nu este apreciabilă, sugerând că nu poate fi posibilă o analiză exactă în acest domeniu. Pe de altă parte, BaF_2 și SrF_2 au prezentat un compromis mai bun, în prezență de AgCl și Ga_2O_3. Aceasta a sugerat că cei mai sensibili purtători nu pot fi utilizați la determinarea Si în U_3O_8 în domeniul studiat, de exemplu 10-150 μg/g, iar AgCl și Ga_2O_3, cu o evaporare mai mult sau mai puțin constantă, sunt cei mai potriviți.

Purtătorii AgCl, GaF_3 și Ga_2O_3 au fost selecționați pentru cercetările ulterioare, pentru a evalua comportarea fiecăruia sau în amestec.

În figura 4 se observă evaporarea întârziată (după 50 s) când AgCl este adăugat la Ga_2O_3. Totuși, adiția de AgCl la GaF_3 duce la o volatilizare mai rapidă și înaltă (fig. 5), dar se așteaptă un fond mare datorită antrenării probei în timpul primei perioade de excitare.

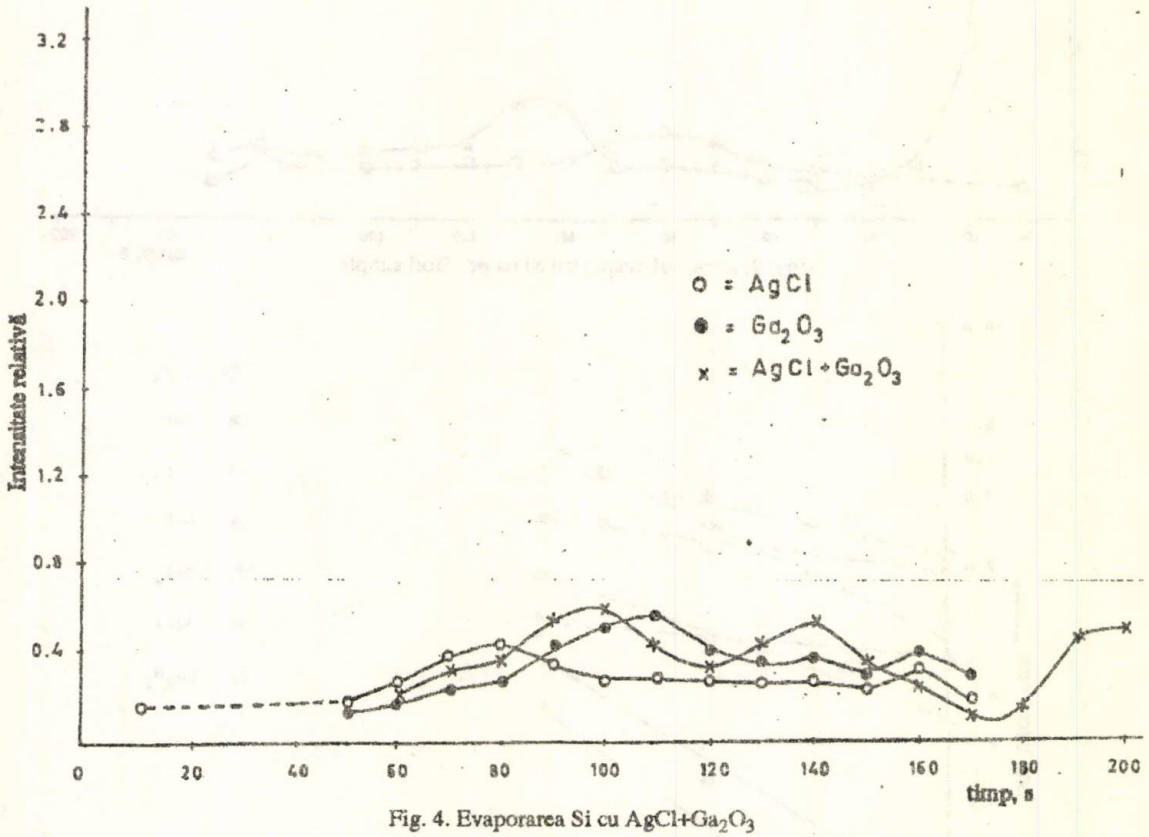


Fig. 4. Evaporarea Si cu AgCl+Ga_2O_3

Similar, când un amestec de GaF_3 și Ga_2O_3 se utilizează drept purtător, efectul evaporării întârziate datorat lui Ga_2O_3 este diminuat semnificativ și se înregistrează o evaporare omogenă a Si în prima parte a perioadei de excitare; totuși intensitatea netă rezultantă nu a fost foarte mare (fig. 6). S-a observat totuși că dacă cantitatea de GaF_3 și Ga_2O_3 este redusă și se adaugă o cantitate mai mare de AgCl, se obține atunci o accentuare pronunțată a intensității, cu o reducere apreciabilă a liniilor spectrale nedorite și nerezolvate (fig. 6).

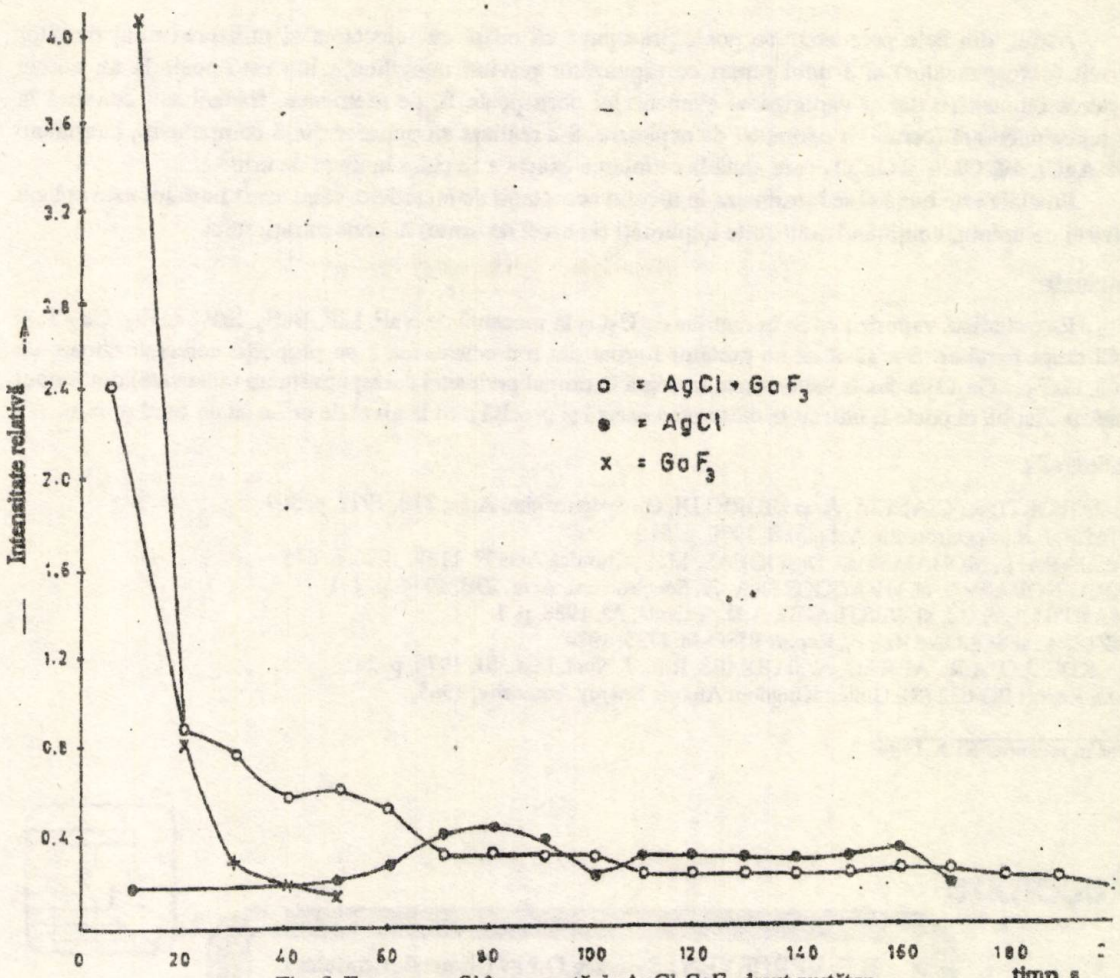


Fig. 5. Evaporarea Si în prezență de $AgCl-GaF_3$ drept purtător

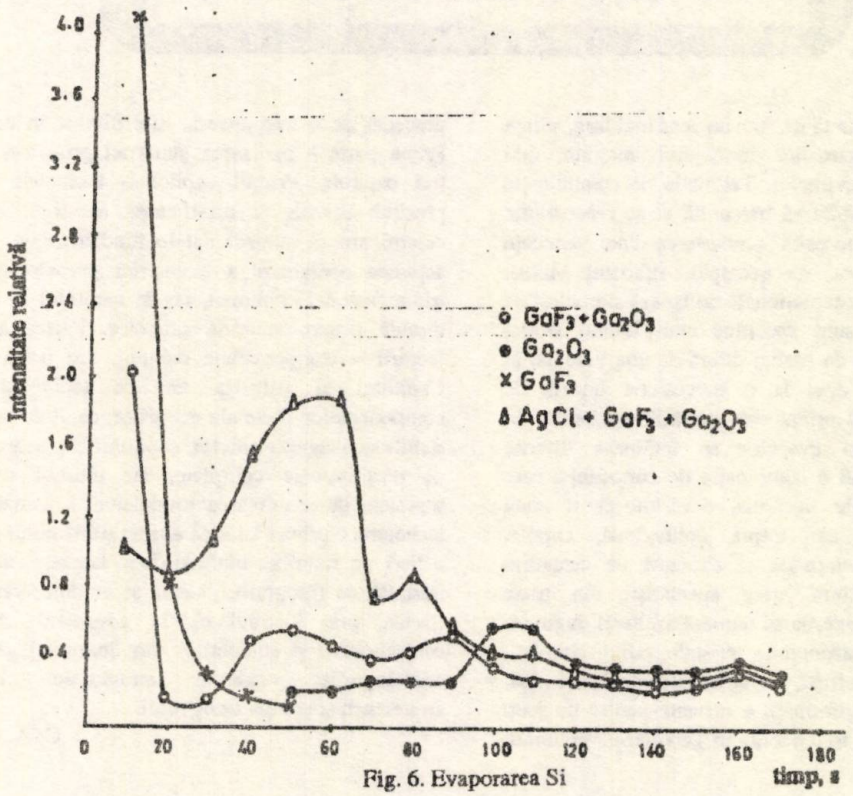


Fig. 6. Evaporarea Si

Astfel, din cele prezentate se poate presupune că odată cu selectarea și utilizarea unui purtător potrivit (corespunzător) și a unui raport corespunzător privind ingredienții lui, este posibilă nu numai creșterea intensității dar și vaporizarea elementului dorit poate fi, de asemenea, frânată sau condusă în porțiunea necesară (cerută) a perioadei de expunere. S-a realizat un purtător din 3 componenți, conținând 94% AgCl, 4% GaF_3 și Ga_2O_3 care ajută la estimarea exactă a Si chiar la nivel de urme.

Precizia este bună și se încadrează în nivelul acceptabil de încredere, când acest purtător este aplicat matricei de uraniu, conținând multe alte impurități (la nivel de urme) în concentrații mici.

Concluzii

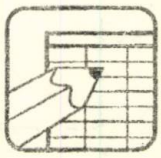
Este studiată vaporizarea Si în matrice de U_3O_8 în prezență de NaF, LiF, BaF_2, SrF_2, GaF_3, Ga_2O_3 și AgCl drept purtător. S-a găsit că un purtător format din trei componenți, cu proporții corespunzătoare de AgCl, GaF_3 și Ga_2O_3 a dus la vaporizarea maximă în timpul perioadei corespunzătoare (adecvate) din timpul excitării. Astfel, el poate fi utilizat la măsurarea exactă și precisă a Si la nivel de urme cu un fond minim.

Bibliografie

1. BONIFORTI, R., CIANCIA, A. și GIORIO DI, G., Spectrochim. Acta, **27B**, 1972, p. 309
2. DALE, L.S., Spectrochim. Acta, **31B**, 1976, p. 515
3. REHANA, I., MOHAMMAD, D. și IQBAL, M.Z., Chimica Acta H, 1127, 1990, p. 645
4. KRASNOBAEVA, N. și ZADGORSKA, Z., Spectrochim. Acta, **29B**, 1974, p. 191
5. KANTIPULY, C.J. și WESTLAND, A.D., Talanta, **35**, 1988, p. 1
6. AZIZ, A. și SOLGAARD, P., Report RISO-M-1735, 1974
7. LORDELLO, A.R., ABRAO, A. și GOMES, R.P., J. Nucl. Mat., **81**, 1979, p. 241
8. xxx Report PG-632 (S), United Kingdom Atomic Energy Authority, 1965

Intrat în redacție: 31.X.1994

Recenzie



H.F. VERHEYEN : Symetry Orbits (Simetria orbitelor)
Ed. Birkhäuser, Boston, Basel, Berlin, 1996, pag. VI + 236, fig. 151

În prefață, editorul arată că, într-un sens mai larg, știința designului este gramatica limbajului imaginii, mai degrabă decât a cuvintelor. Tehnicile de comunicație moderne sunt capabile să transmită și să reconstituie imagini care nu necesită cunoașterea unei secvențe verbale a limbii ca, de exemplu, alfabetul Morse. Traficul de semne internaționale utilizează simboluri de imagini care nu sunt specifice unui limbaj verbal special. O imagine de limbaj diferă de una verbală, în care ultima face apel la o succesiune lineară de simboluri, pe când prima este multidimensională. În domeniul simetriei grupelor se întâlnesc diferite discipline, rezultând o combinație de cunoștințe, care măresc posibilitățile fiecăreia, dacă nu ar fi luată separat. Subiecte ca: forma polihedrală, cupole, expandabilitate, membrane și structuri de categorie ușoară în arhitectură atrag specialiști din toate domeniile. Printre aceștia se numără arhitecți, ingineri, matematicieni, astronomi, cristalografi, chimiști, biologi, fizicieni, artiști, designeri industriali și alții. Acest amestec de informații a survenit pentru un scop comun – aplicarea funcțională în geometrie. Volumul, precedat de o introducere, este divizat în două părți. Prima parte – realizarea simetriei grupelor, cuprinde trei capitole. Primul capitol – izometria grupelor, prezintă tipurile și clasificarea acestora. Al doilea capitol are ca subiect datele fundamentale, respectiv acțiunea operatoare a izometriei grupelor în spațiul tridimensional euclidian, iar în capitolul al treilea se discută despre simetria grupelor. Partea a doua a lucrării – componentele cubului, are patru capitole. Capitolul al patrulea are ca temă clasificarea componentelor finite ale cuburilor, capitolul al cincilea stabilitatea componentelor, capitolul al șaselea se ocupă de descriptivele complete, iar ultimul capitol, al șaptelea, de asamblarea modelelor. Lucrarea are, ca încheiere, o privire istorică asupra subiectului abordat și o listă de referințe bibliografice. Lucrarea este bogat ilustrată de fotografii, desene și modele constructive. Cartea, prin ineditul ei, se adresează, deopotrivă cercetătorilor și studenților din domeniul geometriei, cristalografiei, chimiei structurale, ingineriei, arhitecturii și științei designului.

C.-A. Cociașu

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

Plante, principii active și medicamente naturale noi

Sunătoare (Hypericum perforatum)

Tratamente fitoterapeutice

Datorită proprietăților pe care le are, conferite de principiile active conținute, sunătoarea este recomandată în tratarea diferitelor boli cum ar fi:

1 - Gingivite

- infuzie obținută din 2 linguri plantă la o cană de apă;
- se face gargară clătindu-se gura de mai multe ori pe zi.

Contribuie la vindecarea inflamației mucoasei gingivale.

2 - Abcese dentare (înainte sau după faza acută)

- infuzia se obține conform punctului 1;
- se clătește gura de 5-6 ori pe zi.

Calmează durerile dentare.

3 - Faringite

- infuzie obținută din o lingură de plantă la o cană de apă adusă la fierbere;
- se face gargară de câteva ori pe zi și se înghite.

Ajută la vindecarea inflamației mucoasei faringiene ca și a țesutului limfatic al amigdalelor.

4 - Traheo-bronșite

- infuzia se obține conform punctului 3;
- se beau 3 căni pe zi.

Intervine în procesul de vindecare a inflamației microbiene sau virotice cu modificări la nivelul bronhiilor și traheii.

5 - Tromboflebită

a) - infuzie obținută din o lingură plantă la o cană de apă în clocot;
- se beau 3 căni pe zi;

b) - infuzie obținută din 50 g plantă la 1 l de apă;
- se folosește pentru comprese pe zonele afectate.

Aduce o îmbunătățire procesului de inflamare a peretelului venos și de coagulare intravasculară.

6 - Hepatită acută

- infuzie obținută din o lingură de plantă la o cană de apă;
- se beau 3 căni pe zi.

7 - Hepatită epidemică și cronică

- obținerea infuziei și utilizarea ei conform punctului 6.

Protejează celula hepatică și diminuează procesele inflamatorii ale acesteia.

8 - Dischinezie biliară

a) - infuzie obținută din 1-2 linguriță de plantă la o cană de apă clocotită, după care se lasă în repaus 15 min și se strecoară prin presare;

- se beau 2-3 căni după mesele principale;

b) - infuzie din 2-3 linguri de plantă la o cană de apă, procedându-se ca la alineatul a);

- se iau 1-2 linguri după fiecare masă;

c) - ulei de sunătoare obținut din 20 g plantă mărunțită, umectate cu 30 ml alcool 70°, care se lasă în repaus într-un vas acoperit 12 h, după care se adaugă 200 ml ulei comestibil și se fierbe pe baia de apă 3 h amestecând cu întreruperi. Se mai lasă 3 zile în repaus la temperatura camerei, după care se strecoară prin presare. În cazul în care uleiul obținut nu este limpede roșcat, se mai lasă în repaus încă 24 h, strecurându-se din nou. Se păstrează la întuneric și răcoare;

- se ia câte o lingură după mesele principale.

Stimulează creșterea volumului de bilă și contracția vezicii biliare, ajutând la evacuarea bilei în intestin.

9 - Gastrită hiperacidă și ulcer gastroduodenal

a) - infuzie obținută din o lingură de plantă uscată sau 2 linguri de plantă verde la o cană de apă;

- se beau 2 căni pe zi astfel porționate încât să ajungă a se lua înainte de mese și după mese.

b) - macerat obținut din o lingură de plantă la o cană de apă și se lasă timp de 6-8 h la temperatura camerei, după care se aduce la fierbere 1-3 min și se strecoară;

- se beau călduțe 1-2 căni pe zi.

10 - Colite de fermentație, enterocolite cronice, diaree

- obținerea infuziilor și utilizarea lor conform punctului 8, alineatele a) și b), iar maceratul conform punctului 9, alineatul b). Participă la vindecarea inflamațiilor mucoasei gastrice și a intestinelor, precum și a ulcerațiilor.

11 - Pielocistite

- infuzie obținută din o lingură de plantă la o cană de apă clocotită;

- se beau 2-3 căni pe zi.

12 - Sindrom entero-renal

- obținerea infuziei și utilizarea ei conform punctului 11.

Acționează pentru vindecarea procesului inflamator la nivelul căilor renale și a vezicii urinare.

13 - Nevralgie sciatică

a) - tinctură farmaceutică obținută din părțile florifere ale plantei;

- se iau câte 5 picături din oră în oră sau mai rar, până la încetarea durerii;

b) - infuzie obținută din 50 g plantă la 1 l de apă;

- se aplică comprese calde pe regiunea dureroasă;

c) - infuzie obținută din 150-200 g plantă la 5 l de apă clocotită, după care se lasă 20-30 min, se strecoară prin presare și se adaugă în cada de baie cu apă care trebuie să aibă 36-38°C.

O cură cuprinde 20 de băi.

d) - ulei de sunătoare, obținut conform punctului 8, alineatul c);

- se fricționează părțile dureroase.

14 - Nevralgie intercostală

- obținerea tincturii conform punctului 13, alineatul. a);

- se iau câte 5 picături din 2 în 2 h, până la încetarea durerii.

15 - Nevralgie de trigemen

- obținerea tincturii și utilizarea ei conform punctului 14 și în paralel se freacă locurile afectate cu "ulei de sunătoare" obținut conform punctului 8, alineatul c).

16 - Zona Zaster

- macerat din 30 g flori în 50 ml ulei comestibil care se țin 7 zile la soare sau altă sursă care să asigure 30-40°C;

- se aplică tamponări pe zona dureroasă.

17 - Migrene (cauzate în special de afecțiuni biliare)

- obținerea tincturii farmaceutice conform punctului 13, alineatul a).

În toate cazurile de nevralgii și migrene, calmează durerile, uneori până la încetarea lor.

18 - Nevroză depresivă

- infuzie obținută din o lingură de plantă la o cană de apă;

- se beau 3 căni pe zi.

19 - Astenie însoțită de insomnii

- tinctură farmaceutică sau obținută din 2 mâini de flori proaspăt culese care se macerează într-un litru de alcool 50% timp de 3 săptămâni, la soare sau altă sursă de căldură;

- se iau 10-15 picături pe zi.

În ambele cazuri acționează asupra stării de deprimare psihică de natură nervoasă, prin crearea în timp a unei stări de echilibru (se apreciază minim o lună).

20 - Epilepsie

- obținerea și utilizarea infuziei conform punctului 18.

Contribuie la calmarea și liniștirea spasmelor musculare (tratament de durată).

IMPORTANT - Dacă tratamentul se face în timpul verii, este contraindicată expunerea pielii la soare.

(va urma)

RODICA MANDEAL

Utilizarea strategică a informației. I.

C.Z.: 007:54:66

At the turn of the century the Information Services (IS) Department must be prepared to face considerable changes.
From an organization centered on document and information stockage, they will turn to an organization based on knowledge of the way of using the information in the business management, as well as how it acts as a competitive factor for the respective organization.
The users of the IS Department will become its customers, more fully aware of their information needs and of the opportunities offered by the new and advanced information technology.
Therefore, the users will get a thorough understanding about the use and need of information in business as well as in other organizational activities.

La sfârșitul acestui secol, departamentul serviciilor de informare – denumire sub care sunt concentrate, în orice organizație, activitățile de management al informației – trebuie să fie pregătit pentru schimbări considerabile. De la o organizare centrată pe stocarea documentului și a informației se va trece la o organizare bazată pe cunoașterea modului în care informația este utilizată în contextul afacerilor și cum acționează aceasta ca factor competitiv pentru organizația respectivă.

Utilizatorii acestor servicii de informare vor avea statutul unor clienți, mai conștienți de propriile nevoi de informare și de oportunitățile oferite de noile și avansatele tehnologii ale informației.

În aceste circumstanțe, utilizatorii vor dobândi o înțelegere profundă a importanței informației în afaceri și în alte activități organizaționale.

Consumul informației în scopuri strategice va fi unul din obiectivele managementului, indiferent de nivelul acestuia. În consecință, utilizarea strategică a informației într-o organizație va impune schimbări în chiar organizația respectivă.

Rolul informației în crearea valorii

Este bine cunoscut faptul că informația este un bun de larg consum sau o resursă destinată activităților de cercetare-dezvoltare, afaceri și, în general, celor de luare a deciziilor. Prin urmare, există o legătură puternică între informație, managementul cunoașterii și profitul companiei. Aceasta poate fi cel mai ușor ilustrată prin identificarea rolului pe care îl joacă informația în "lanțul producerii valorii" într-o organizație.

Informație ⟶ cunoaștere ⟶ produse ⟶ profit.

Într-o organizație, cunoașterea este fundamentală pentru rezolvarea problemelor, luarea deciziilor, producerea bunurilor și serviciilor și pentru marketingul și vânzarea acestora.

Ing. RODICA MANDEAL, S.C. CHIMINFORM DATA S.A., București

Rolul informației, în acest context, este să asigure nivelul de bază al cunoașterii, să creeze o nouă cunoaștere și să stimuleze sau să crească înțelegerea noastră asupra proceselor vizând producția, tehnologiile, organizarea, relațiile umane etc.

Informația și cunoașterea joacă un rol din ce în ce mai activ în activitățile care generează valoare:

- rezolvarea problemelor;
- luarea deciziilor;
- înțelegerea contextelor teoretice și practice;
- analizarea evenimentelor;
- înțelegerea a ceea ce se întâmplă în propria organizație și în lumea înconjurătoare;
- generarea de idei noi;
- inovarea;
- dezvoltarea produselor;
- înțelegerea nevoilor pieței și a tendințelor acestora etc.

Deoarece informația și datele sunt baza cunoașterii în orice moment, avem nevoie, în mod constant, să primim și să grupăm noi informații, care înseamnă de fapt noi cunoașteri, noi experiențe, noi dezvoltări.

Depinde de manager, în contextul organizațional și strategic al organizației respective, să exploateze și să utilizeze într-o manieră adecvată toată această cantitate de cunoaștere.

Multe organizații au un potențial al cunoașterii considerabil mai mare decât utilizează cu adevărat. O strategie eficientă a informației în afaceri poate contribui în mod considerabil la activarea resurselor de cunoaștere, interne și externe organizației. Pe termen lung, această politică va avea ca rezultat o atitudine mai competitivă și un profit crescut pentru compania respectivă.

Informația ca factor competitiv

Astăzi, oriunde în lume, informația este pe cale de a deveni unul dintre cei mai importanți – și probabil cel mai important – factori de competiție pe care managerii îl au la dispoziție pentru a îmbunătăți poziția organizației respective pe piață.

Informația și cunoașterea joacă un rol unic în interiorul unei organizații.

Modul în care un individ din cadrul unei companii utilizează informația depinde de nivelul de cunoaștere, experiență, statut social și mentalitate.Nivelul cunoașterii într-o organizație este dat întotdeauna de competența personalului acesteia. Capacitatea organizației de a crea valoare și de a se dezvolta efectiv depinde de cât de bine și cât de eficient își îndeplinește îndatoririle personalul.

Orice om de afaceri are la dispoziția sa câțiva parametri pentru a aprecia succesul în competiție și poziția pe care o deține propria organizație (fig. 1). Rolul informației în activitatea de afaceri este unic, comparat cu alte resurse, în sensul că poziția competitivă, de vârf, a organizației depinde de modul cum utilizează informația.

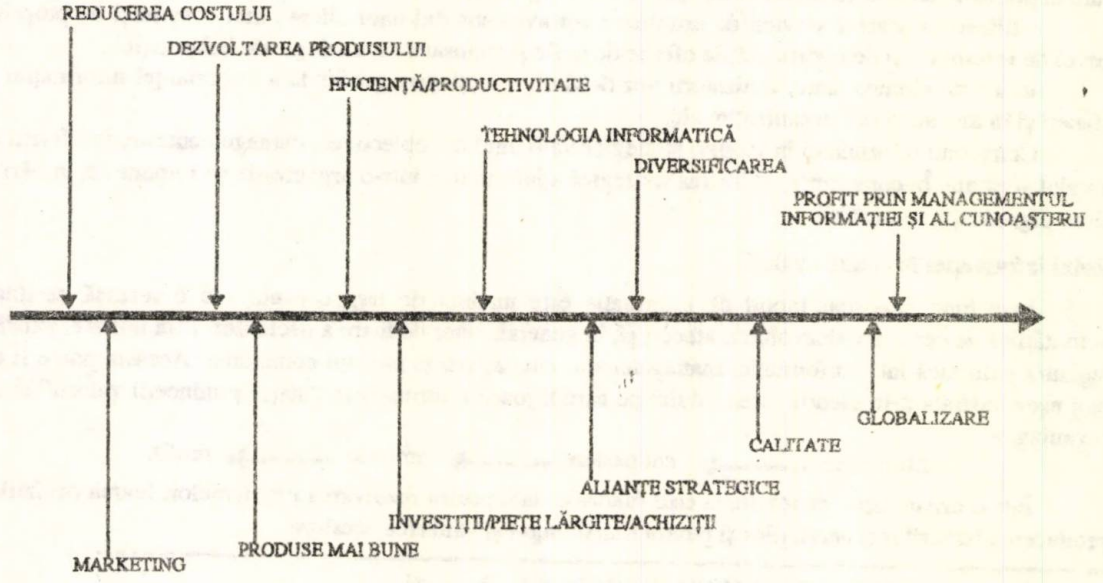


Fig. 1.

Toţi managerii cu experienţă au propria lor strategie cu privire la compania pe care o conduce. A cunoaşte şi a înţelege ceea ce concurenţii nu cunosc, a şti să acţionezi înaintea altora, să asimilezi informaţia pentru a da naştere la o nouă cunoaştere – toate acestea contribuie la atingerea acelui vârf competiţional de care are nevoie o organizaţie pentru a fi cu un pas înaintea concurenţilor săi.

Se ştie, de asemenea, că procesele de producţie tradiţionale au un potenţial limitat pentru creşterea eficienţei şi productivităţii. Din acest motiv, importanţa sectorului industrial este în scădere, în timp ce a sectorului serviciilor, respectiv al cunoaşterii, este în creştere.

Două organizaţii din aceeaşi ramură de activitate au multe asemănări în activităţile care, de obicei, asigură poziţii competitive: utilizarea noilor tehnologii, structura organizaţională, capacitatea personalului etc.

Aceasta înseamnă că bătălia pentru clienţi trebuie să aibă loc în alte domenii. Calitatea managementului şi utilizarea resurselor de informare şi cunoaştere, care sunt la dispoziţie, sunt două importante arme în următorii ani. Utilizarea strategică a informaţiei înseamnă planificarea şi controlul identificării, colectării, prelucrării, difuzării şi utilizării/reutilizării informaţiei interne şi externe. Mai general, informaţia şi cunoaşterea trebuie evaluate, organizate şi controlate în acelaşi mod ca alte resurse ale companiei cum ar fi personalul, capitalul sau mijloacele de producţie.

În viitor, soliditatea unei companii va putea fi evaluată şi prin cât de bine utilizează aceasta propriile resurse de informare interne şi externe. În anii care urmează, activităţile de management al resurselor de informare din cadrul unei companii vor fi cuprinse în rapoartele financiare şi vor constitui un criteriu major pentru credibilitatea şi forţa companiei.

Compania ca un consumator de informaţie

Majoritatea activităţilor într-o organizaţie are nevoie de sau generează informaţii şi cunoaştere. Aceasta înseamnă că un anumit nivel de control şi structurare a informaţiei are importanţă pentru toate sectoarele şi activităţile organizaţiei.

O soluţie completă pentru organizarea fluxului de informaţii într-o companie trebuie să ia în considerare:

1) Mediul extern de afaceri
- informaţia de calitate (fapte);
- semnale (informaţia soft) care, la un moment dat, pot fi considerate fără utilizare, dar în timp se pot cristaliza în tendinţe clare sau pot crea valori pentru o anumită activitate când sunt analizate în conjuncţie cu informaţii cunoscute.

2) Organizarea internă
- informaţia generată (experienţa) de propriile activităţi sau ca rezultat al colectării şi prelucrării informaţiei interne şi externe;
- managementul informaţiei interne şi externe.

3) Reţeaua / comunicarea
- comunicarea informaţiei persoanei potrivite atunci când aceasta are nevoie;
- culegerea informaţiei externe;
- comunicarea / vânzarea informaţiei ca parte integrantă a produsului.

Aceşti trei factori sunt cele mai importante elemente în evaluările strategice atunci când se stabileşte strategia informaţiei în afaceri.

Concluzii

Utilizarea strategică, cu rezultate deosebite, a informaţiei şi cunoaşterii impune încorporarea managementului informaţiei în strategia de afaceri a unei organizaţii. Tehnologia este un instrument şi nu o soluţie în rezolvarea problemelor legate de nevoile de informare.

Bibliografie

1. KARL KALSETH, Information Services & Use, nr. 11, 1991
2. ***, Information and Technology, 1989

Al Cincilea Simpozion Național de Cataliză

9-11 iulie 1997
București
ROMANIA

Comitetul de organizare are plăcerea de a vă invita să participați la cel de **Al cincilea Simpozion Național de Cataliză**, care va avea loc la Universitatea din București, Facultatea de Chimie, în perioada 9-11 iulie 1997.

Simpozionul va fi organizat sub auspiciile *Societății Române de Cataliză* și va avea ca scop prezentarea rezultatelor cercetărilor academice și industriale și discutarea progreselor actuale din cataliză.

Temele:

Lucrările se vor axa pe următoarele subiecte:

- Prepararea catalizatorilor, activare, dezactivare și regenerare;
- Caracterizarea catalizatorilor;
- Adsorbție, interacția suprafeței, cinetica și mecanismul reacțiilor catalitice;
- Cataliza cu zeoliți;
- Protecția mediului cu catalizatori;
- Biocataliză, fotocataliză, electrocataliză, cataliza cu compuși organometalici;
- Ingineria proceselor catalitice.

Informații generale

- Prezentarea lucrărilor include lecturi, comunicări orale și postere ;
- Limbile oficiale vor fi româna și engleza;
- Participanții care doresc să prezinte o comunicare sunt rugați să trimită un rezumat (o pagină A4) cu margine de 2 cm (titlul cu majuscule, urmat de numele autorului/autorilor, instituția; un sumar concis și secțiunea unde urmează să expună).
- Textul va fi dactilografiat la 1 1/2 rânduri. În partea dreaptă de sus autorul/autorii va indica modul de prezentare preferat, oral sau poster.
- Rezumatul va fi trimis la următoarea adresă:

The Fifth National Symposium on Catalysis

July 9-11, 1997
Bucharest
ROMANIA

The Organizing Committee extends a cordial invitation to participate in **The Fifth National Symposium on Catalysis** which will be held at the University of Bucharest, Faculty of Chemistry, July 9-11, 1997.

The Symposium will be organized under the auspices of the *Romanian Catalysis Society* and will provide to academic and industrial researchers an opportunity to present their results and to discuss the recent advances in catalysis.

Topics :

Papers on the following topics are invited:

- Catalyst Preparation, Activation, Deactivation and Regeneration;
- Catalyst Characterization;
- Adsorption, Surface Interaction, Kinetics and Mechanism of Catalytic Reactions;
- Catalysis by Zeolites;
- Environmental Catalysis;
- Biocatalysis, Photocatalysis, Electrocatalysis, Catalysis by Organometallic Compounds;
- Engineering of the Catalytic Processes.

General Information

- Presentations will include lectures, oral communications and posters;
- The official languages will be Romanian and English;
- Participants who wish to present a paper are invited to submit an abstract (one A4 form page) with a 2 cm all around margin (title in capitals, followed by author(s) and affiliation(s), a concise summary and the main section *Results and discussions*).
- The text should be typed with a 1 1/2 spacing. On the top right corner, the author(s) should indicate whether oral or poster presentation is preferred.
- This abstract should be presented to the following address:

SOCIETATEA DE CATALIZĂ DIN ROMÂNIA
P.O. BOX 12-196
București, VI, România

ALEXANDRU DICULESCU

Prevederi ale Convenției: 2. Regimul substanțelor din Listele 2 și 3 și al instalațiilor relevante

In accordance with Article VI of the Chemical Weapons Convention (Activities not prohibited under the Convention), the Verification Annex presents in detail, in its Parts VII and VIII respectively, the regimes for Schedule 2 and Schedule 3 chemicals and for facilities related to such chemicals. The paper is a review of the two regimes.

Listele 2 și *3* din *Anexa privind substanțele chimice* la *Convenția privind interzicerea armelor chimice* cuprind o serie de substanțe care prezintă riscuri pentru obiectul și scopul *Convenției*, fie datorită toxicității lor letale sau incapacitante și altor proprietăți care le-ar permite să fie folosite ca arme chimice, fie datorită importanței pe care o au în tehnologia producerii unor substanțe din *Lista 1*.

În timp ce *Lista 2* cuprinde substanțe care, de regulă, nu sunt produse comercial în cantități mari în scopuri neinterzise de *Convenție*, în *Lista 3* au fost incluse substanțe care, în mod normal, sunt produse în cantități mari în scopuri comerciale legitime.

Partea A - Substanțe toxice - a *Listei 2* cuprinde trei compuși toxici: fosforotiolatul de *O,O*-dietil-*S*-[2-(dietilamino)etil] (amiton), împreună cu sărurile sale alchilate sau protonate; perfluoroizobutena (PFIB), produs secundar, cu toxicitate ridicată, rezultat la fabricarea teflonului; și benzilatul de 3-chinuclidinil care, sub denumirea codificată BZ, substanță incapacitantă cu acțiune psihotropă.

Partea B - Precursori - a *Listei 2* cuprinde, în primul rând, o clasă de compuși organofosforici necuprinși în *Lista 1*, conținând un atom de fosfor de care este legată o grupare alchil (metil, etil, propil sau izopropil), dar nici un alt atom de carbon. Un alt grup important de compuși îl reprezintă clorurile, alcoolii și tiolii derivați de la *N,N*-dialchilaminoetan.

Dintre precursorii incluși în *Lista 2* mai citățm: triclorura de arsen, tiodiglicolul, alcoolul

Chim. ALEXANDRU DICULESCU, Agenția Națională de Control al Exporturilor Strategice și al Interzicerii Armelor Chimice, Direcția de control al interzicerii armelor chimice

pinacolilic, acidul 2,2-difenil-2-hidroxiacetic etc.

Lista 3 cuprinde în partea A - Substanțe toxice - patru compuși care au fost folosiți ca arme chimice în timpul primului război mondial: fosgenul, acidul cianhidric, clorcianul și cloropicrina. Partea B - Precursori include o serie de compuși cu fosfor și sulf, printre care: triclorura, pentaclorura și oxiclorura de fosfor; monoclorura și diclorura de sulf; clorura de tionil; fosfiți de dialchil și de trialchil. De asemenea, lista cuprinde două alchildietanolamine, precum și trietanolamina.

Convenția privind interzicerea armelor chimice controlează *producția*, *exporturile* și *importurile* de substanțe din *Listele 2* și *3*. În plus, în cazul substanțelor din *Lista 2* sunt controlate și cantitățile *prelucrate* (prin procedee care nu modifică structura moleculară, cum ar fi distilarea, condensarea, condiționarea) și *consumate* (utilizate în reacții chimice).

De asemenea, *Convenția* controlează instalațiile care produc, respectiv prelucrează sau consumă aceste substanțe, denumite generic "instalații în legătură cu aceste substanțe".

Din datele disponibile, în România nu există în prezent instalații în legătură cu substanțele din *Lista 2* ("instalații de *Lista 2*") dar există un număr limitat de instalații în legătură cu substanțele din *Lista 3* ("instalații de *Lista 3*").

Regimurile stabilite de *Convenție* pentru substanțele din *Listele 2* și *3* și pentru instalațiile în legătură cu aceste substanțe conțin, în mare parte, prevederi similare, dar și unele deosebiri importante. În continuare, se prezintă în paralel aceste regimuri, evidențiind, acolo unde este cazul, particularitățile fiecăruia dintre ele.

Declarații

În conformitate cu prevederile *Convenției privind interzicerea armelor chimice*, fiecare stat parte va fi obligat să transmită *Organizației pentru Interzicerea Armelor Chimice* (OIAC) declarații inițiale (la intrarea în vigoare a *Convenției*) și anuale, cuprinzând datele naționale globale referitoare la anul calendaristic anterior. Datele se vor referi la cantitățile de substanțe din *Listele 2* și *3* produse, importate și exportate, inclusiv specificația cantitativă a importurilor și exporturilor, defalcate pe țări. Pentru substanțele din *Lista 2*, datele se vor referi și la cantitățile de substanțe prelucrate sau consumate.

Sunt supuse declarării toate platformele ce cuprind una sau mai multe instalații care:

- au produs, prelucrat sau consumat, în decursul oricăruia din cei trei ani precedenți, sau se anticipează că vor produce, prelucra sau consuma în anul următor, mai mult de:
  - 1 kg de BZ;
  - 100 kg de amiton sau PFIB;
  - 1 t din orice precursor înscris în partea B a *Listei 2*.
- au produs în anul precedent sau se anticipează că vor produce în anul următor mai mult de 30 t din orice substanță înscrisă în *Lista 3*.

Pentru ca România să-și poată îndeplini această obligație, agenții economici implicați vor trebui, în conformitate cu proiectul legii naționale de aplicare a *Convenției*, să transmită autorității naționale (ANCESIAC) declarații la următoarele termene:

- în cel mult 30 de zile de la intrarea în vigoare a legii, pentru declarațiile inițiale;
- cel mai târziu la 1 martie pentru declarațiile anuale privind activitățile desfășurate în anul precedent;
- cel mai târziu la 30 septembrie pentru declarațiile anuale privind activitățile anticipate pentru anul următor.

De asemenea, pragurile de declarare în cazul declarațiilor interne sunt mai reduse decât cele prevăzute în *Convenție* (cu 50 % pentru *Lista 2* și cu o treime pentru substanțele din *Lista 3*).

Declarațiile vor fi tipizate și vor cuprinde: date de identificare și de amplasament ale platformelor și instalațiilor declarate; profilul de activitate al acestora; denumirea, formula structurală și numărul de identificare CAS ale substanțelor care depășesc pragurile de declarare.

În declarațiile referitoare la substanțele din *Lista 2*, se vor preciza, în plus, o serie de detalii privind caracteristicile instalațiilor, inclusiv capacitatea de producție, precum și detalii privind natura activităților, altele decât producția, implicând substanțele respective. De asemenea, vor trebui precizate scopurile în care substanțele au fost produse, prelucrate sau consumate (de exemplu, consum pe platformă, desfacere în țară, export direct etc.).

În cazul substanțelor din *Lista 3*, declarațiile vor cuprinde date cantitative aproximative privind producția, exprimate prin intervale de

valori, astfel:

- 30 - 200 t;
- 200 - 1.000 t;
- 1.000 - 10.000 t;
- 10.000 - 100.000 t; şi
- peste 100.000 t.

De notat că, la cerere, OIAC va putea să transmită altor state părţi la *Convenţie* o listă a platformelor declarate, precum şi informaţiile referitoare la platformele, instalaţiile şi substanţele declarate, cu excepţia datelor cantitative.

Inspecţii

Regimul de verificări prevăzute de *Convenţie* se va realiza prin inspecţii la faţa locului efectuate de echipe de inspecţie ale OIAC. Vor fi supuse inspecţiilor platformele care:

- cuprind una sau mai multe instalaţii ce au produs, prelucrat sau consumat, în decursul oricăruia dintre cei trei ani anteriori, sau se anticipează că vor produce, prelucra sau consuma în anul următor, substanţe din *Lista 2* în cantităţi ce depăşesc de mai mult de 10 ori pragurile de declarare menţionate mai sus;
- au produs în cursul anului precedent sau se anticipează că vor produce în anul următor substanţe din *Lista 3*, în cantităţi globale de peste 200 t.

Toate platformele declarate în legătură cu substanţele din *Lista 2* vor primi câte o inspecţie iniţială în decursul primilor trei ani după intrarea în vigoare a *Convenţiei*.

Inspecţiile la platformele declarate în legătură cu substanţele din *Lista 3* - mult mai numeroase pe plan mondial - vor fi planificate de OIAC ţinând seama de informaţiile de care dispune Organizaţia cu privire la caracteristicile platformelor, la substanţele declarate şi la profilul de activitate al platformelor, precum şi de o distribuţie geografică echitabilă a inspecţiilor.

În toate cazurile, inspecţiile vor fi astfel programate încât partea inspectată să nu aibă posibilitatea să prevadă data exactă a inspecţiei. Inspecţiile la platformele de *Lista 2* vor fi anunţate de către OIAC autorităţii naţionale cu 48 de ore înainte de sosirea echipei de inspecţie. În cazul platformelor de *Lista 3* inspecţiile vor fi anunţate cu 120 de ore înainte de sosirea echipei de inspecţie.

Obiectivul general al inspecţiilor va fi de a verifica dacă activităţile care se desfăşoară pe platformă sunt compatibile cu obligaţiile asumate de statul parte prin *Convenţie* şi concordă cu informaţiile furnizate în declaraţii. Inspecţiile vor urmări în special să verifice dacă pe platforma inspectată nu se produc substanţe din *Lista 1* (în afara cazurilor când această producţie ar fi declarată şi s-ar face în scopuri neinterzise de *Convenţie*).

În plus, la platformele de *Lista 2*, inspecţiile vor urmări şi concordanţa dintre nivelele reale de producţie, prelucrare sau consum şi cele declarate, precum şi nedeturnarea substanţelor din *Lista 2* pentru scopuri interzise prin *Convenţie*.

În cadrul inspecţiei iniţiale la o platformă de *Lista 2*, echipa de inspecţie şi partea inspectată vor conveni asupra unui proiect de acord de instalaţie - document care va reglementa o serie de proceduri aplicabile în cadrul inspecţiilor ulterioare.

Convenţia nu prevede obligativitatea încheierii unor acorduri de instalaţie în cazul platformelor care produc substanţe din *Lista 3*, lăsând încheierea unui astfel de document la latitudinea părţilor. Având în vedere utilitatea acordului de instalaţie pentru desfăşurarea în condiţii bune a inspecţiilor ulterioare, este de dorit ca şi în aceste cazuri să se încheie acorduri de instalaţie. Proiectul legii naţionale de aplicare a *Convenţiei* conţine prevederi corespunzătoare în acest sens.

Pe parcursul inspecţiei iniţiale, inspectorii internaţionali vor evalua riscul pe care substanţele relevante, caracteristicile platformei şi profilul ei de activitate îl reprezintă pentru obiectivul şi scopul *Convenţiei*. În evaluarea riscului se va ţine seama şi de:

- toxicitatea substanţelor din *Listele 2* şi *3* şi, dacă este cazul, a produselor finite obţinute din acestea;
- cantităţile de substanţe din *Lista 2* şi de materii prime pentru acestea existente în mod curent pe platformă;
- capacităţile de producţie existente;
- capabilitatea şi convertibilitatea instalaţiilor existente în vederea unei eventuale treceri la producerea, stocarea şi încărcarea în muniţii a substanţelor toxice.

Evaluarea de risc efectuată în cadrul inspecţiei iniţiale va servi ca bază pentru selecţionarea platformelor pentru inspecţii ulterioare, precum şi pentru stabilirea frecvenţei şi intensităţii acestor inspecţii.

Inspecţiile se vor concentra asupra instalaţiilor declarate din cadrul platformei. Totuşi, la solicitarea echipei de inspecţie, aceasta va

putea avea acces şi la alte părţi ale platformei. Pot fi inspectate:

- zonele în care se recepţionează şi se depozitează materiile prime (reactanţii);
- zonele în care se manipulează (vehiculează, prepară, dozează) reactanţii înainte de introducerea în vasele de reacţie;
- traseele de alimentare a vaselor de reacţie, inclusiv ventilele, pompele, debitmetrele etc. asociate acestora;
- aspectul exterior al vaselor de reacţie şi al echipamentelor auxiliare;
- traseele de la vasele de reacţie la rezervoarele de stocare a produselor finite sau la alte instalaţii de prelucrare a substanţelor declarate;
- echipamentele de comandă şi control;
- utilajele (staţiile) de tratare şi de eliminare a deşeurilor, efluenţilor şi produselor rebutate.

Echipa de inspecţie poate solicita prelevarea şi analizarea unor probe de produse sau de mediu, în scopul verificării absenţei unor substanţe cuprinse în *Liste*, nedeclarate. În cazul unor rezultate neconcludente sau ambigue, probele vor putea fi luate, cu acordul părţii inspectate, în vederea analizării într-un laborator neutru, acreditat de OIAC.

De asemenea, dacă părţile convin că aceasta poate contribui la realizarea obiectivelor inspecţiei, echipa de inspecţie va avea acces la evidenţele (registre, înregistrări, arhive) existente pe platformă. Consultarea evidenţelor va avea exclusiv scopul de a confirma că nivelele de producţie declarate sunt cele reale şi că substanţele declarate nu au fost deturnate în scopuri interzise de *Convenţie*.

O inspecţie la o platformă de *Lista 2* va dura maximum 96 de ore, iar la o platformă pe care se produc substanţe din *Lista 3* - maximum 24 de ore. Există totuşi posibilitatea ca, de comun acord între echipa de inspecţie şi partea inspectată, durata inspecţiei să fie prelungită.

Regimul exporturilor şi importurilor către state care nu sunt parte la *Convenţia privind interzicerea armelor chimice*

După trei ani de la intrarea în vigoare a *Convenţiei*, substanţele din *Lista 2* nu vor mai putea fi exportate sau importate decât între state părţi la *Convenţie*.

Substanţele din *Lista 3* (ca şi substanţele din *Lista 2*, în perioada interimară de trei ani după intrarea în vigoare a *Convenţiei*) vor putea fi exportate şi statelor care nu sunt părţi la *Convenţie*, cu condiţia ca exportatorul să ia toate măsurile pentru a se asigura că produsele exportate nu vor fi folosite în scopuri interzise de *Convenţie*.

Printre altele, exportatorul va trebui să solicite şi să obţină în prealabil de la beneficiar un certificat de utilizator final, în care autorităţile competente din ţara importatoare să precizeze tipurile şi cantităţile de produse, utilizarea lor finală, denumirea şi adresa utilizatorului final, şi să se angajeze că produsele importate nu vor fi utilizate decât în scopuri neinterzise de Convenţie şi că nu vor fi re-exportate către terţi.

De menţionat că, pe plan intern, importurile şi exporturile de substanţe din *Listele 1, 2* şi *3* sunt supuse legislaţiei privind exporturile şi importurile de produse strategice (Ordonanţa Guvernului nr. 31/1994, aprobată prin Legea nr. 93 din 10 noiembrie 1994). În conformitate cu aceasta, operaţiunile de import-export cu substanţe controlate de *Convenţia privind interzicerea armelor chimice* sau de alte tratate internaţionale de dezarmare şi neproliferare a armamentelor se efectuează pe bază de licenţe eliberate de Ministerul Comerţului, cu avizul Agenţiei Naţionale de Control al Exporturilor Strategice şi al Interzicerii Armelor Chimice.

Scurte comunicări

ALEXANDRU MATEESCU, FLORENTIN HOJBOTĂ, CARMENCITA-DOINA MATEESCU

Influenţa acidului fosforic asupra sistemului electrochimic $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ la temperaturi criogenice

Bateriile plumb-acid sulfuric sunt caracterizate de sistemul electrochimic $Pb/PbO_2/H_2SO_4$. S-a studiat acest sistem în lucrările [1-4]. În această lucrare este prezentată influenţa adaosurilor de acid fosforic în electrolit şi masa activă pozitivă a electrozilor bateriilor plumb-acid sulfuric. Influenţa altor aditivi asupra sistemului $Pb/PbO_2/H_2SO_4$ a fost studiată şi în lucrările [5-8]. Datele experimentale sunt obţinute atât la temperaturi obişnuite de lucru ale acestor baterii, cât şi la temperaturi criogenice.

Metodele de lucru utilizate au fost: voltametria lineară la viteze scăzute de baleiaj, difracţia cu raze X şi microscopia cu baleiaj.

Lucrând la temperaturi cu mult sub 0°C, a fost stabilită dependenţa capacităţii bateriilor de concentraţia electrolitului de funcţionare, modul de adăugare şi cantitatea de acid fosforic, temperatura de efectuare a experimentelor. Prezenţa acidului fosforic în electrolitul de formare-funcţionare influenţează favorabil capacitatea bateriilor la temperaturi criogenice.

Baterii de 12V-55Ah au fost testate la temperaturi de –30°C şi chiar mai scăzute. Rezultatele sunt prezentate în figura 1.

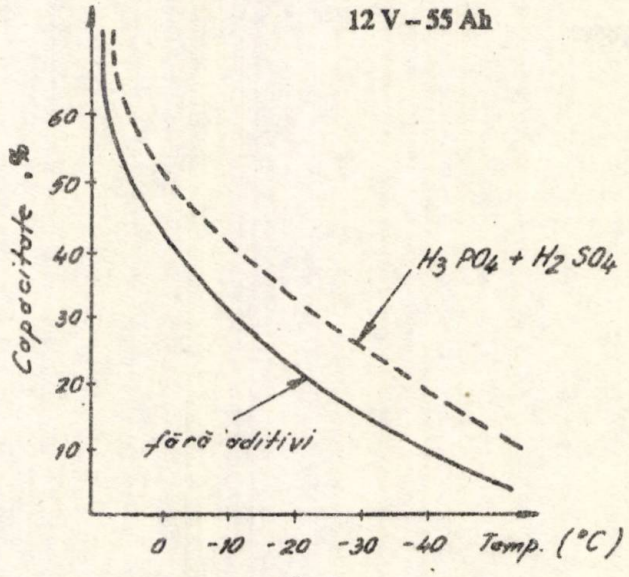


Fig. 1.

Curentul de descărcare a fost foarte ridicat I=3,5xC20 (A).

După cum se poate vedea din această figură, bateriile formate în electrolit fără adaos la temperatura de –30°C mai păstrează circa 15% din capacitatea nominală, pe când cele pentru care s-au utilizat adaosuri de acid fosforic în pastă şi electrolit păstrează circa 37% din aceasta (C20).

Dr.ing. ALEXANDRU MATEESCU, ing. FLORENTIN HOJBOTĂ, S.C. Acumulatorul S.A. Bucureşti;
ing. CARMENCITA-DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Metalelor, Bucureşti

Aceste baterii au fost supuse la numeroase cicluri de înghețare-dezgheţare. S-a ajuns la concluzia că această secvență nu limitează capacitatea de încărcare-descărcare a bateriilor şi nu provoacă desprinderi ale masei active de pe electrozi.

O constatare interesantă a prezenței acidului fosforic este aceea că potențialul fiecărui element al bateriei nu scade sub 1,90 V, iar când electrolitul începe să înghețe, această valoare crește cu 0,14 V. Aceasta se poate explica arătând că inițial electrolitul $H_2SO_4 + H_2O + H_3PO_4$ este relativ diluat şi că, după înghețarea parțială a apei din compoziție, greutatea specifică a electrolitului crește, determinând creşterea de potențial prezentată.

Studiind morfologia electrolitului înghețat, se confirmă existența unui amestec din gheață şi acid concentrat. Acest electrolit "lapoviță" are două efecte favorabile: primul este absența stressului asupra maselor active, produs la mărirea de volum la înghețare, datorită anomaliei în comportament a apei, iar cel de-al doilea este că prezența unei faze acide lichide permite posibilitatea reîncărcării chiar şi la temperaturi sub –30°C.

Microstructura maselor active pozitive formate într-un electrolit conținând acid fosforic ca adaos poate fi descrisă ca un conglomerat de mici module dispuse într-un aranjament denumit structură "floare" *.

Efectul acidului fosforic asupra microstructurii maselor negative este evident*. Se poate trage concluzia că prezența acidului fosforic ca aditiv mărește suprafața specifică a maselor a maselor active şi creşte capacitatea bateriilor plumb-acid sulfuric la temperaturi criogenice.

Bibliografie

1. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Electrochemica Acta, **32**, 1987, p. 349
2. MATEESCU, A., MATEESCU, C.D., TEODORESCU, V.S. şi NISTOR, I.C., Rev.Roum.Chim., **36**, 1988, p. 883
3. MATEESCU, A., STERNBERG, S., DOBOŞ, C. şi COMĂNESCU, E., Rev.Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 732
4. MATEESCU, A., Teza de doctorat, IPB, 1986
5. HARRISON, G.P. şi SMALE, C.P., Electrochemica Acta, **25**, 1980, p. 1165
6. SIMON, A.C., COULDER, S.M. şi STEMMLE, G.T., J.Electrochem.Soc., **122**, 1974, p. 461
7. YARNELL, C.F., J.Electrochem.Soc., **119**, 1972, p. 19
8. BULLOCK, R.K., J.Electrochem.Soc., **126**, 1979, p. 360

Intrat în redacție : 21. XI. 1995

*. Fotografiile reprezentând structurile maselor active pot fi puse la dispoziția celor interesați de către autori.

BIOTEHNOLOGIE

Compuşi tioeterici I

Formarea compuşilor furanici în cadrul metabolismului acetogeninic este un capitol al metabolismului ternar de la începuturi, atunci când cel de al treilea element (i.e. oxigenul) se implanta în metabolismul binar (C, H) în primul rând cu funcţiunea informaţională de activator specific şi element de dirijare şi control al reactivităţii compuşilor binari. Intervenţia oxigenului în cadrul metabolismului acetogeninic al formării hidrocarburilor poliacetilenice se producea într-un mod foarte specific. Este vorba de faptul că unitatea elementară de sinteză acidul acetic, era activată sub forma derivatului său tiolic (adică derivat esteric al acidului tioacetic, CH_3-CO-SH) în mod obişnuit cunoscut sub numele de acetil-coenzima A [1]. Imediat după realizarea procesului condensării, atomul de sulf părăseşte cadrul procesului, odată cu cofactorul purtător (i.e. coenzima A). Odată procesul condensării realizat, atomul de oxigen îşi exarcebează reactivitatea prin procesul enolizării şi datorită acestui fapt în scurtă vreme şi părăseşte structura sub forma unei molecule de apă care elimină gruparea -OH enolică şi atomul de hidrogen de la celălalt capăt al legăturii duble. În acest fel se face trecerea la o structură acetilenică (şi ciclul se repetă de suficiente ori) şi odată cu aceasta are loc şi revenirea, pentru cea mai mare parte a moleculei sintetizate, la o structură care o plasează în cadrul metabolismului binar (C, H). Această revenire este un proces normal pentru o etapă de început în care trecerea de la metabolismul binar la cel ternar se face ezitant cu reveniri şi reluări ale procesului. Într-o asemenea etapă este absolut normal să existe posibilitatea ca metabolismul binar să tindă spre o dezvoltare în cadrul căreia să fie căutată mai mult decât o singură cale. În acest sens tendinţa trecerii spre metabolismul ternar oxigenat (C, H, O) nu poate fi unică. La fel de bine ar fi posibilă şi încercarea metabolismului binar de a deveni ternar cu participarea unui alt element, dar a unuia asemănător oxigenului. Am numi în aceste condiţii posibilitatea ca metabolismul ternar să tindă să fie nu doar unul oxi-ternar (O, C, H) ci şi unul sulfo-ternar (S, C, H) în temeiul asemănării O-S care este normală dacă avem în vedere prezenţa acestor două elemente în aceeaşi grupă ca şi o anumită asemănare a hidrurilor celor mai simple (H_2O şi H_2S) prin care aceste elemente ar putea intra în modul cel mai simplu în metabolismul binar. De asemenea şi nu în ultimul rând existenţa pe linia discutată şi a unui metabolism mixt cuaternar (C, H, O, S) ar fi deosebit de interesantă dacă ar exista şi la fel menţinerea la nivelul hidrurilor celor mai simple de forma EH_2. Cu alte cuvinte, din punct de vedere al evoluţiei metabolismului compuşilor eterici din clasa furanilor sunt importante un număr de trei evenimente biochimice a căror existenţă ne-ar pune în faţa unui punct interesant al evoluţiei acestei căi metabolice. Aceste evenimente ar fi: A. Existenţa unei tentative de metabolism ternar în care oxigenul ar fi înlocuit prin sulf; B. Existenţa unui metabolism cuaternar intermediar între cele două metabolisme ternare; C. Existenţa în cadrul acestor trei metabolisme (două ternare: C, H, O şi C, H, S şi unul cuaternar: C, H, O, S) numai a hidrurilor inferioare, cap de serie şi nu a celor superioare, caracteristice unei evoluţii metabolice mult mai avansate a celor două elemente (adică O şi S) prin care se edifică cele două metabolisme ternare precum şi cel mixt, cuaternar. Existenţa acestor trei elemente va constitui subiectul discuţiei care urmează şi care se constituie într-o necesară digresiune în raport cu subiectul general (compuşi eterici, de tip furanic). Aşa cum afirmam în altă lucrare, metabolismul, indiferent de tipul său (fie el deci anabolizant sau catabolizant) are o anumită linie de evoluţie în lungul căreia tinde să realizeze pe baza combinaţiilor chimice posibile, soluţiile optime ale problemelor fiziologice (cărora, în general, metabolismul le este aservit) [2]. În aceste condiţii ar fi normal, ca atunci când un anumit metabolism trece la exploatarea proprietăţilor chimice ale unei combinaţii a unui anumit element să apară în paralel şi tentativa exploatării proprietăţilor chimice ale combinaţiilor similare ale elementelor înrudite. În cazul de faţă considerăm ca înrudite elementele aceleiaşi grupe a sistemului periodic al elementelor (adică O şi S). În fine, pentru a părăsi terenul ipotezelor (fie ele şi ipoteze de lucru) vom trece în domeniul dovezilor materiale. Acest lucru se face în primul rând în cadrul figurii 1. Compuşii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor: (I)-(din Polyporus anthracophilus şi Dedaelia juniperina), (II)-(din Artemisia arborescens), (III)-(din Artemisia arborescens), (IV)-(din Chrysanthemum vulgare), (V)-(din Anthemis nobilis), (VI)-(din Chrysanthemum sp.), (VII)-(din Tagetes sp.), (VIII)-(din Tagetes sp.) şi (IX)-(din Matricaria inodora). Aşa cum se poate observa cu multă uşurinţă (şi pentru a face acest

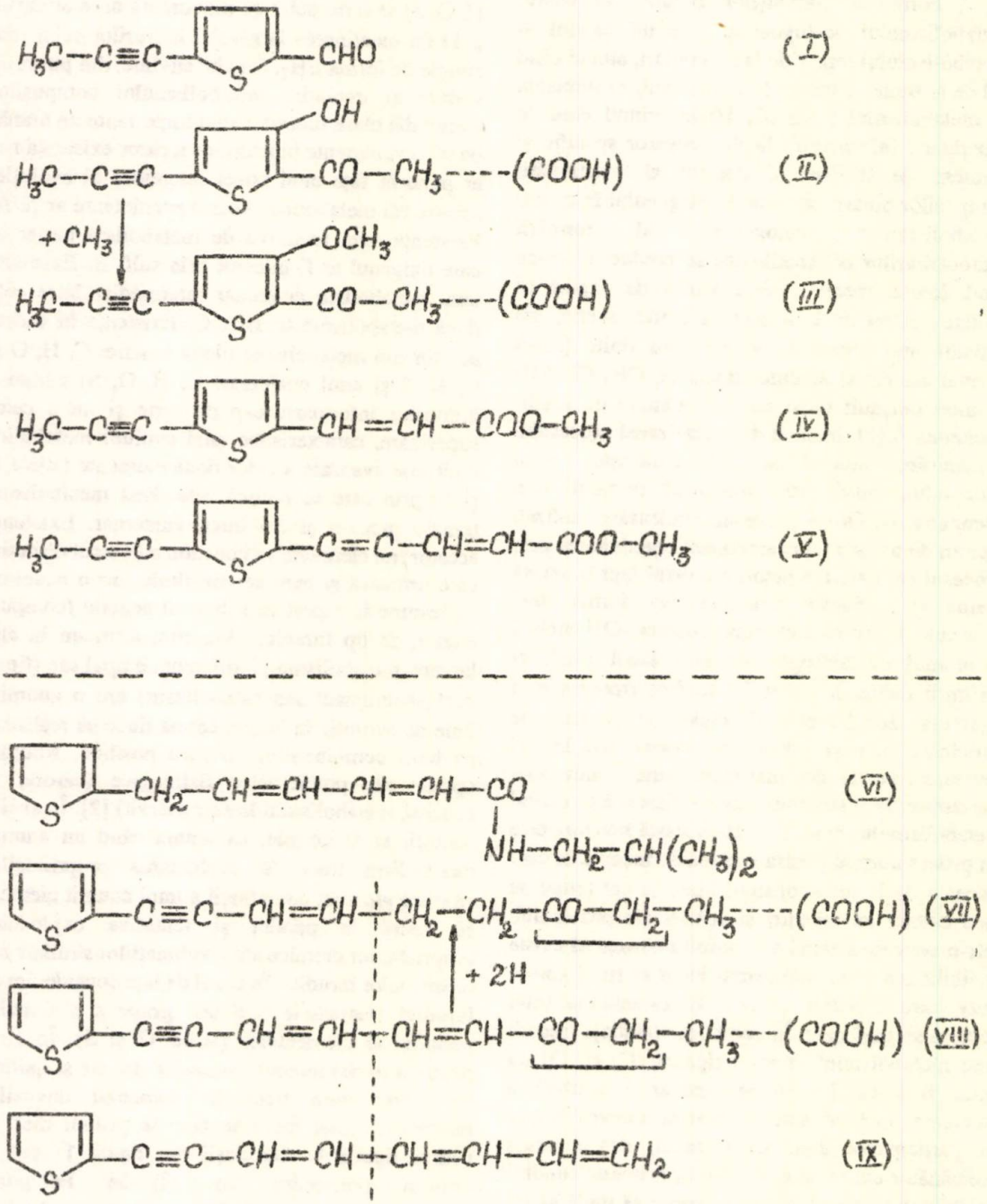


Fig. 1.

lucru în figura 1 am trasat o linie punctată de separație, toți acești compuși tiofenici au în comun prezența în structura lor a unui singur nucleu tiofenic alături de legături triple și duble, dar în principiu sunt de două tipuri structurale. Primul tip structural din care fac parte compușii (I) ... (V) are o structură foarte omogenă, în care distingem următoarea secvență de elemente structurale: metil-legătură dublă-ciclu tiofenic-una sau două legături multiple (uneori nici una) - o legătură carbonil finală (de tip aldehidic sau carboxil-esteric) sau această grupare finală poate fi eliminată printr-un proces de eliminare (decarboxilare, de exemplu). Ceea ce este foarte caracteristic pentru această primă categorie de compuși este desfășurarea procesului de sinteză de tip acetogeninic pe direcția metil carbonil. Astfel, în cazul compusului (I) el poate proveni din H_3C-C≡C-C≡C-C≡C-CHO în a cărui moleculă a doua și a treia legătură triplă vor forma nucleul tiofenic prin adiția unui mol de H_2S. Formarea compusului trienic prin condensarea a patru grupe acetil, enolizarea grupelor CO și apoi eliminarea a trei moli de apă nu constituie probleme deosebite și se înscriu fără dificultate în schema sintezei acetogeninice a sistemelor poliinice așa cum le-am prezentat anterior. Existența acestui compus într-o ciupercă, precum și modul său simplu de sinteză pledează pentru un caracter arhaic al acestui tip de sinteză în care, așa cum se observă, nu intervin etape secundare de rectificare a structurilor primare de sinteză. Cu mult mai interesanți sunt însă compușii (II) și (III), ambii prezenți în același taxon, ceea ce impune concluzia formării compusului (III) din compusul (II) pe calea unui proces de metilare secundară prin care se asigură o stabilizare a legăturii duble. Procesul metilării are un sens categoric interdictiv la adresa refacerii structurii cetonice, el fiind o măsură de stabilizare a structurii enolice și odată cu aceasta a legăturii duble caracteristice nucleului tiofenic. Dar nu numai ... Și în cazul acestor două molecule sinteza poliacetilică începe de la gruparea $-CH_3$ (de fapt gruparea metil a primei unități acetilice). Se observă, în spiritul sintezei preconizate de noi, existența după structura tiofenică a unei grupe -CO și a uneia CH_3 (provenite din două unități acetilice succesive) care, prin enolizare și deshidratare, pot forma o legătură triplă. Putem spune că secvența $-CO-CH_3$ constituie o structură kriptoacetilenică sau o structură acetilenică hidratată. Observăm la cei doi compuși absența grupării carbonilice finale. Este de fapt vorba despre o structură carboxilică eliminată prin decarboxilare (o reacție de altfel foarte caracteristică acizilor carboxilici acetilenici cu grupare -COOH legată direct de unul din atomii de carbon ai legăturii triple). De altfel, se pare că acest proces este foarte caracteristic astfel încât pentru a se realiza prevenirea lui, de regulă se aplică procedura unei metilări interdictive prin formarea unui ester metilic așa cum este cazul în privința compușilor (IV) și (V) unde esterificarea se realizează înaintea trecerii de la o legătură dublă la o legătură triplă. Problema interesantă a acestei treceri o reprezintă mecanismul, adică: se face această trecere prin dehidrogenarea (eliminarea a doi atomi de hidrogen) sau prin epoxidare și eliminarea a doi moli de apă ? Luând în considerare structurile (I), (II) și (III) vom remarca faptul că ultimele două sunt ceva mai elaborate în sensul că există o posibilitate de izomerie enol-cetonică la compusul (II) eliminată prin metilarea de la compusul (III) și că ambii compuși rezultă dintr-un proces decarboxilativ (în figura 1 am reprezentat printr-o linie punctată legarea grupei carboxil originare pe care am plasat-o într-o paranteză pentru a marca situația sa de parte eliminată). Caracterul mai elaborat al structurilor (II) și (III) corespunde poziției mai evoluate a taxonului care le produce (Artemisia arborescens). Totuși, asemănarea generală de structură dovedește faptul că avem de-a face cu o linie metabolică foarte caracteristică metabolismului vegetal. Privind însă în lungul acestui ax taxonomic se desprinde încă o concluzie: este vorba de un metabolism foarte vechi pe care îl regăsim la ciuperci (unde el, probabil, că a și apărut prima oară) dar și la unele familii de plante superioare (Composee), la care el a fost menținut și uneori ameliorat prin procese de sinteză secundară (uneori simplificatoare, alteori amplificatoare pentru structura generală a compușilor). Trecând la ultimele două structuri ale acestei grupe facem remarca asupra apartenenței lor taxonomice, că cele două structuri deși originare din doi taxoni diferiți reprezintă elemente succesive ale unei serii omoloage cu rația -C≡C-, ceea ce sugerează concluzia provenienței lor dintr-un mecanism comun de sinteză. Un asemenea fapt nu-și poate avea explicația decât în apartenența la aceeași familie al cărei metabolism general îl urmează. Dacă vom considera compusul (V) drept omologul superior, trebuie să admitem faptul că gruparea -CH=CH- terminală urmează să fie dehidrogenantă la -C≡C-, așa cum s-a întâmplat cu gruparea -CH=CH- care a urmat structurii tiofenice. În compusul (IV) dehidrogenarea nu s-a mai produs, în timp ce în compusul (V) ea a avut loc, procesul continuând cu adiția unei noi legături duble. În ambele cazuri încheierea structurii cu secvența $-HC-CH-COO-CH_3$ ne încurajează să

afirmăm că suntem în prezența unor compuși de origine acetogeninică a căror sinteze s-au desprins din spira Lynen sau dintr-un ansamblu de procese care au precedat-o. În fine, pentru a încheia examinarea acestei categorii de compuși în care constatăm existența structurii tiofenice la mijlocul catenei sau mai exact după consumarea unei etape sintetice exprimată invariabil prin realizarea unei secvențe H_3C-C≡C-, se impune să ne punem întrebarea: ce anume determină edificarea structurii tiofenice după un timp de la începutul moleculei și de ce acest fapt nu se produce imediat după începerea actului sintetic ? (așa cum se întâmplă în alte situații). În orice caz, asupra mecanismului acestei sinteze vom reveni (și presupunem că în acel moment vom da și explicația acestui fenomen). Al doilea tip structural din care fac parte compușii (VI)-(IX) se caracterizează prin amplasamentul structurii tiofenice chiar la începutul catenei (spunem începutul și nu sfârșitul din considerente care țin chiar de sensul sintezei acetogeninice a compușilor de bază, așa cum acest lucru se vede extrem de bine în cazul primului compus prezentat). De asemenea, cu excepția compusului (VI), pentru această a doua grupă de compuși monotiofenici se constată existența unei legături triple urmată de o legătură dublă, imediat după structura tiofenică, o situație amintind structura compusului (V), precum și pe cea a compușilor (II) și (III) unde structurii tiofenice îi urma o structură de tip kriptoacetilenic. Dacă vom face referire la primul termen al acestui tip structural vom observa că după ce vom elimina molecula de H_2S care determină formarea inelului tiofenic și după ce vom elimina gruparea H_2N-CH_2-$CH(CH_3)_2$ prin saponificare vom ajunge la compusul HC≡C-C≡C-CH_2-CH=CH-CH=CH-COOH sau prin izomerizare H_3C-C≡C-C≡C-CH=CH-CH=CH-COOH sau HC≡C-C≡C-CH=CH-CH=CH-CH_2-COOH. Oricare dintre acești compuși am lua în discuție originea lor acetogeninică este dincolo de orice discuție. În același timp devine vizibilă și orientarea moleculei în sensul că definim o extremitate metilenică (cea a nucleului tiofenic) și una carboxilică, sinteza decurgând (progresând) de la extremitatea metilică spre cea carboxilică (stabilizată prin derivativizare ca amidă alifatică). În privința compușilor (VII) și (VIII), ambii prezenți în același taxon (i.e. Tagetes sp.), observăm, ca și în cazul perechii (II)-(III), că este vorba de compuși aflați într-o relație genetică suficient de vizibilă. În cazul de față însă diferența față de cazul precedent constă în faptul că cei doi compuși provin unul din altul chiar din desfășurarea procesului primar de sinteză. Putem afirma în termenii defășurării proceselor spirei Lynen că în acest caz compusul (VII) provine din compusul (VIII). De asemenea, în cazul acestor doi compuși ca și în cazul perechii (II)-(III) remarcăm prezența unei secvențe structurale kriptoacetilenice -CO-CH_2- precum și a unei grupe -CH_3 terminale provenită prin decarboxilare dintr-o structură terminală acetilenică, -CH_2-COOH. Eliminând H_2S și H_2O și păstrând gruparea carboxilică vom obține în cazul compusului (VIII) un compus de pornire cu structura generală următoare: HC≡C-C≡C-C≡C-CH=CH-CH=CH-C≡C-CH_2-COOH, adică un acid carboxilic C_{14}. Rămâne însă totuși destul de curioasă formarea hidrogenantă a compusului (VII), prin care se produce o ciudată depărtare de la sensul general, nesaturat, al sintezei. Nu este exclusă în acest caz o eroare, o scăpare, de sinteză. Structura compusului (IX) și ultimul din clasa celor monotiofenici, după eliminarea H_2S, duce la HC≡C-C≡C-C≡C-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2. Ceea ce ar putea să pară oarecum ceva mai ciudat ar fi secvența finală -CH=CH_2, care ar putea să pară mai puțin compatibilă cu structura acetogeninică postulată de noi. Totuși este momentul să facem acum o subliniere energică a faptului că structuri de tipul -CH_2-CH_2-OH și implicit -CH=CH_2 sunt foarte frecvente în metabolismul acetogeninic al multor compuși furanici. În mod special se întâlnesc aceste structuri în cadrul grupei compușilor furanici biciclici cu structură spiranică. Dacă vom adăuga faptul că asemenea structuri se găsesc tot în Matricaria sp. credem că am putea afirma că am produce încă o probă a existenței unui metabolism comun din care au derivat cele două metabolisme ternare C, H, O și C, H, S în care același taxon a luat în considerare, pentru un mecanism de sinteză, utilizarea în temeiul analogiei proprietăților analitice a două elemente înrudite, respectiv oxigenul și sulful. În cazul de față structura este etilenică propriu-zisă în timp ce în cazul compusului furanic structura era kriptoolefinică datorită participării sale la edificarea celui de al doilea ciclu furanic, prin care se realiza structurarea spiranică foarte caracteristică acelei clase de compuși. Existența acestui număr de compuși monotiofenici este însă departe de a epuiza derivații tiofenici ai hidrocarburilor nesaturate. În cadrul figurii 2 vor fi prezentați compușii cu structură *di-* și *tri*-tiofenică de origine acetogeninică. În figura 2 sunt prezentați următorii compuși: (X)-tritiofenul (din uleiul eteric de Tagetes erecta), (XI)-ditiofen-vinil acetilena (din rădăcini de Tagetes sp.), (XII)-ditiofen-butadiena (din rădăcina de Bidens terulaefolia și din uleiul eteric de Bidens radiata), (XIII) acetatul de etil vinil ditiofen (din uleiul eteric de Tagetes erecta și

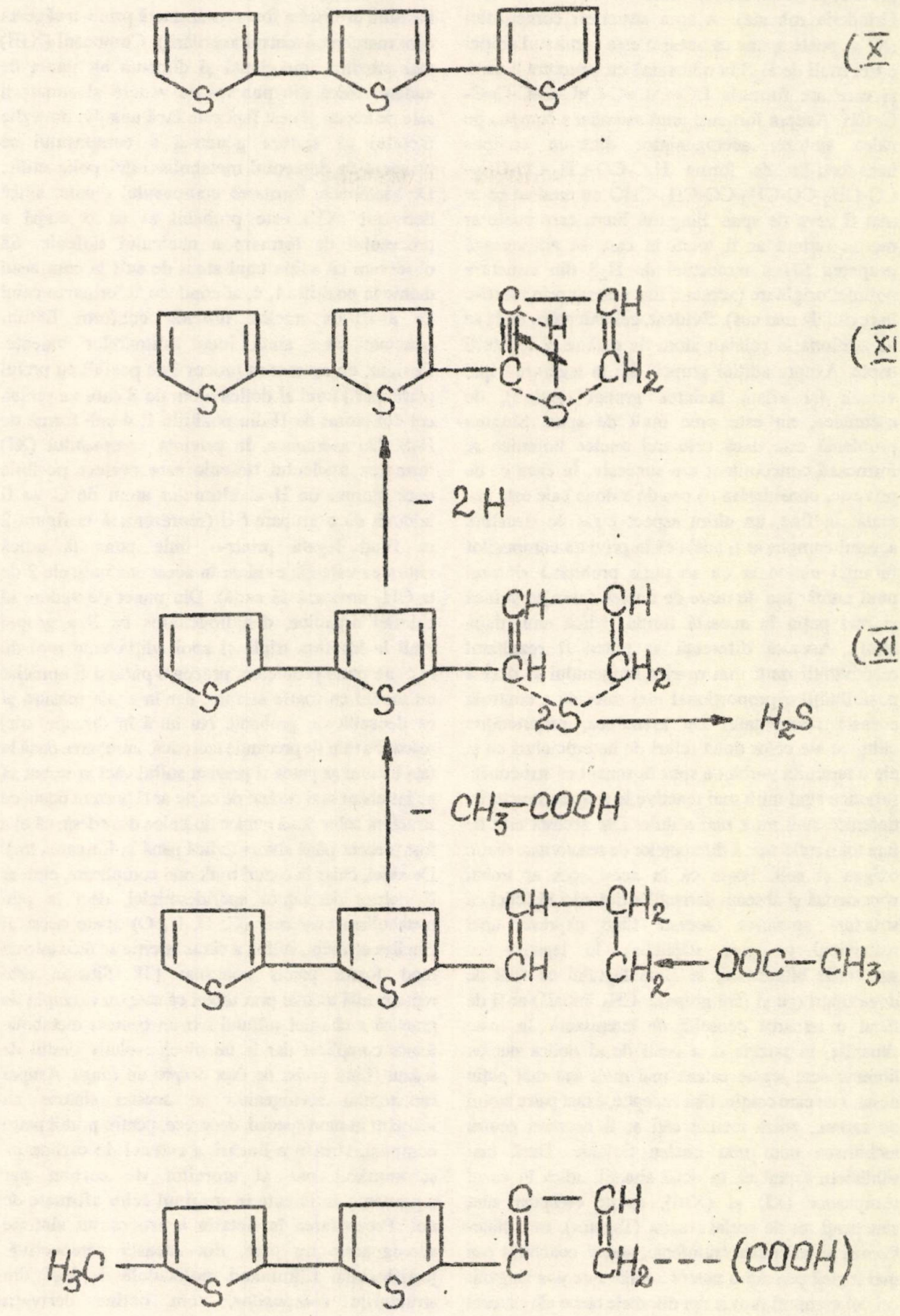


Fig. 2

patulis) şi (XIV)-metil, -vinil acetilen-ditiofen (din Grindelia robusta). Asupra structurii compusului (X) se poate spune că aceasta este rezultatul adiţiei a trei moli de H_2S la o hexaină cu structură lineară şi care are formula HC≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡CH. Asupra formării unui asemenea compus pe calea sintezei acetogeninice dintr-un compus hexaaceti-lic de forma H_3C-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CHO nu credem că ar mai fi ceva de spus. Singurul lucru care poate ar merita reţinut ar fi locul în care se adiţionează gruparea SH a moleculei de H_2S din structura poliinei originare (acesta a fost marcat prin asterisc în textul de mai sus). Evident, celălalt atom de H se va adiţiona la celălalt atom de carbon al legăturii triple. Asupra adiţiei grupei -SH la legătura triplă vecină (şi aflată înaintea grupei tiovinil), de asemenea, nu este prea mult de spus. Singura problemă este dacă cele trei nuclee tiofenice se formează concomitent sau succesiv. În ceea ce ne priveşte, considerăm că cea de a doua cale este cea reală. În fine, un ultim aspect legat de structura acestui compus ar fi acela că în privinţa compuşilor furanici niciodată nu se pune problema sintezei unui număr aşa de mare de nuclee furanice şi încă şi mai puţin în această formă (adică unul după altul). Această diferenţă ar putea fi rezultatul reactivităţii mult mai mari a oxigenului şi deci a posibilităţilor proporţional mai mici de a controla această reactivitate. De asemenea, proprietăţile chimice ale celor două feluri de heterocicluri au şi ele o anumită vorbă de spus în sensul că structurile furanice sunt mult mai reactive în timp ce structurile tiofenice sunt mult mai stabile. Dar aceasta este de fapt tot o reflectare a diferenţelor de reactivitate dintre oxigen şi sulf. Poate că în acest sens ar trebui considerată şi absenţa derivaţilor tiofenici biciclici cu structură spiranică (aceasta fiind expresia unei reactivităţi cu greu stăpânite). În legătură cu structurile bitiofenice, în afara faptului că sunt de două tipuri (cu şi fără grupare -CH_3 iniţială) ar fi de făcut o remarcă deosebit de interesantă. În toate situaţiile, în poziţia α a celui de al doilea nucleu tiofenic sunt legate catene mai mult sau mai puţin nesaturate care conţin, fără excepţie, exact patru atomi de carbon, adică tocmai câţi ar fi necesari pentru închiderea unui nou nucleu tiofenic. Dacă mai subliniem faptul că în două situaţii, adică în cazul compuşilor (XI) şi (XIII), aceşti compuşi sunt sintetizaţi tot de acelaşi taxon (Tagetes), care sintetizează şi compusul tritiofenic, atunci concluzia cea mai logică pe care o putem admite este una singură: cei doi compuşi provin din diferitele etape ale sintezei celui de al doilea ciclu tiofenic. De altfel, compusul (XIII) este o kriptodienă, el putând elimina (aşa cum se arată în figura 2) un mol de CH_3-COOH, a cărui legătură esterică a fost reprezentată printr-o săgeată care marchează sensul acetilării). Compusul (XIII) mai prezintă importanţă şi dintr-un alt punct de vedere, adică din punctul de vedere al structurii sale de acetat. Acest fapt este încă una din dovezile faptului că sinteza generală a compusului se plasează în domeniul metabolismului poliacetilic. De asemenea, formarea compusului dienic, adică derivatul (XII) este probabil şi ea o etapă a procesului de formare a nucleului tiofenic. Să observăm că adiţia unui atom de sulf la compusul dienic în poziţiile 1, 4, ar conduce la formarea celui de al-III-lea nucleu tiofenic conform liniilor punctate care arată locul viitoarelor valenţe. Desigur, un asemenea proces este posibil cu preţul participării unui al doilea atom de S care va prelua cei doi atomi de H din poziţiile 1, 4 sub formă de H_2S. De asemenea, în privinţa compusului (XI) formarea nucleului tiofenic este perfect posibilă dacă atomul de H al ultimului atom de C va fi înlocuit cu o grupare SH (reprezentată în figura 2 ca fiind legată printr-o linie punctată adică viitoarea valenţă: evident în acest caz indicele 2 de la CH_2 urmează să cadă). Din punct de vedere al chimiei organice, dehidrogenarea cu S a grupei vinil la legătura triplă şi apoi adiţia unui mol de H_2S nu pune probleme, procesul putând fi apreciat nu numai ca foarte simplu, dar în egală măsură şi ca deosebit de probabil. Nu intră în discuţie, nici măcar cu titlu de precauţie teoretică, întrebarea dacă la faţa locului ar putea fi prezent sulful căci ar trebui să ne întrebăm mai curând de ce nu ar fi prezent odată ce structura celor două nuclee tiofenice dovedeşte că el a fost prezent până atunci (adică până la formarea lor). De altfel, chiar în cazuri mult mai complicate, cum ar fi sinteza derivaţilor sporidesminici, deci în plin metabolism cuaternar (C, H, N, O) apare acest al cincilea element, sulful, a cărui inserţie se face într-un mod foarte precis controlat [3]. Situaţia este remarcabilă tocmai prin faptul că este un exemplu de practică a chimiei sulfului într-un context metabolic foarte complicat dar la un nivel evolutiv destul de scăzut (fiind vorba de fapt despre un fung). Asupra caracterului acetogeninic al acestei sinteze nu insistăm în mod special, deoarece, pentru primii patru compuşi, structura lineară a catenei de carbon ca şi numărul par al atomilor de carbon par argumente suficiente în sprijinul celor afirmate de noi. Prezentarea în detaliu a procesului sinteţic acetogeninic nu pare, din această perspectivă, justificabilă. Eliminând moleculele de H_2S din structurile compuşilor, vom obţine derivaţii "iniţiali" notaţi cu numere "prim":

(XI)': HC≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-CH=CH_2;

(XII)': $HC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}HC{=}CH_2$; (XIII)': $HC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}CH_2{-}CH_2$ $OOC\text{-}CH_3$; (XIV)': $H_3C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}COOH$; (XV)": $H_3C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{=}C\text{-}HC{=}CH_2$. În fine, pentru compusul (XIV), dacă se are în vedere posibila sa proveniență dintr-o decarboxilare, structura sa devine perfect explicabilă printr-o sinteză acetogeninică de șapte unități acetilice. În scopul evidențierii acestui fapt, în figura 1 am figurat printr-o linie punctată valența prin care ar fi fost legată gruparea -COOH (plasată în paranteză). Evident în această situație indicele 2 de la simbolul hidrogenului din poziția finală nu ar mai avea sens. Pentru structura etilenică finală, în cazul taxonului care sintetizează compusul (XIV), adică Grindelia, vom prezenta un număr de trei omologi inferiori cu structură lineară C_{10} (adică pentaacetilenici): $CH_3\text{-}HC{=}CH\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$; $CH_3\text{-}HC{=}CH\text{-}HC{=}CH\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$ și $H_3C\text{-}HC{=}CH\text{-}HC{=}CH\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}CHO$. De asemenea, în privința compusului (XII), sintetizat de către taxonul Bidens, facem precizarea existenței unui compus destul de înrudit, cu următoarea structură: $H_2C{=}CH\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}HC{=}CH\text{-}CHO$. Dacă vom considera posibilitatea eliminării grupei -CHO într-un mod oarecare (de exemplu, oxidare la -COOH apoi decarboxilare), vom observa că diferențele în raport cu derivatul (XII)' sunt destul de puțin însemnate, astfel încât acesta (compusul aldehidic) ar putea fi considerat drept un foarte posibil precursor al compusului (XII). Formarea acestor compuși tiofenici constituie chiar și numai prin însăși existența lor, o dovadă a posibilităților de formare a structurilor eterice furanice (în acest caz tiofenice) pe baza compușilor poliacetilenici (sau în general polinesaturați) de origine acetogeninică. Existența derivaților tiofenici, însă prezintă avantajul unei anumite marcări naturale a căilor de sinteză a acestor compuși heterociclici. Ipoteza noastră asupra adiției H_2O (respectiv H_2S) la sistemul diacetilenic ar putea să pară desigur ca fiind pur speculativă deși ea concordă atât cu structurile derivaților heterociclici cât și cu existența unor derivați polinesaturați care se înscriu destul de bine în postura de precursori în cadrul mecanismului propus de noi. Desigur, problema acestei adiții mai ridică un anumit semn de întrebare, în sensul că se pune problema dacă procesul decurge într-o singură etapă sau în doi timpi. Asupra acestui aspect, având în vedere caracterul primitiv al procesului, este de presupus (și de aceea noi susținem acest punct de vedere) că mecanismul de formare a heterociclului ar decurge în două etape. O primă etapă în care în poziția 1 (sau 4) s-ar fixa o grupă -OH (sau -SH), iar în poziția corespunzătoare un atom de H (provenind, evident, de la H_2O sau H_2S). În acest fel s-ar forma un enol sau un tioenol. În cea de a doua etapă enolul s-ar adiționa la legătura triplă vecină închizând ciclul furanic sau tiofenic așa cum se va observa mai departe.

M. Zamfir

Bibliografie

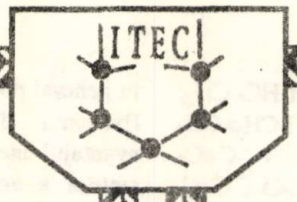
1. LEHNINGER, A.L., Biochimie, II, Ed. Tehnică, București, 1992, p. 76
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), 47, nr. 3, 1996, p. 259
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), 45, nr. 4, 1994, p. 437

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 21
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Corectura: Amelia Constantinescu
Tehnoredactare computerizată : Mihaela Bejan

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.



Institutul de Tehnologie Chimică
ITEC – Brazi

organizează simpozionul:

"30 DE ANI DE CERCETARE LA ITEC - BRAZI"

26-27 septembrie 1996, Ploieşti

în două secţiuni:

1. Petrochimie şi chimie organică fină (Procese de prelucrare a hidrocarburilor; metode de analiză)

2. Poliolefine (sinteză; prelucrare; amestecuri şi compozite; stabilizare; metode de analiză)

Relaţii se pot obţine la :

ing. Elena Moldovan

Institutul de Tehnologie Chimică
ITEC – Brazi
Cod 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20

Chemical Technology Institute
ITEC – Brazi

organizes the following symposium:

"30 YEARS OF RESEARCH TO ITEC - BRAZI"

September 26-27, 1996, Ploieşti

in two sections:

1. Petrochemistry and fine organic chemistry (Hydrocarbon processing; analysis methods)

2. Poliolefines (synthesis; processing, blends and composites; stabilisation; analysis methods)

Please contact:

eng. Elena Moldovan

Chemical Technology Institute
ITEC – Brazi
Code 2011, telefax: 40 (0) 44-11.30.20

Universul culorilor, într-un singur nume

POLICOLOR s.a.

BUCHAREST - ROMANIA
51, Theodor Pallady Av.
Phone: 01/630 57 30, Telex: 10 497
Fax: 01/321 22 72

ELEGANTĂ, CONFORT, RAFINAMENT LA CELE MAI MICI PRETURI

PENTRU ÎNTREȚINEREA AUTOTURISMELOR, AUTOVEHICULELOR :

FERUGINOL	545	Soluție de îndepărtare a ruginii și fosfatare
DECALUX P	479	Decapant pastă pentru pelicule vechi
TOP DECANOL D	279	Decapant lichid pentru pelicule vechi
MAGNACHIT	6755	Chituri poliesterice
ULTRACHIT	6756	Chituri poliesterice
REPOXAD	3207	Chituri epoxidice anticorozive
NITROCHIT	2247	Chit nitrocelulozic
GRUANT		Grunduri anticorozive
EXTRACOREC	2110	Grunduri cu uscare rapidă
GUDROPOL	3208	Grund anticoroziv epoxi-poliamidic
EMAUR	5001	Emailuri auto
EMALSOLV	5065	Diluant pentru emailuri auto
AUTOVOPANT	1205	Mastic anticoroziv și antifonic
CARBUROL	2790	Soluție pentru curățirea carburatoarelor
RADIPOL	30, 40	Lichid antigel
CLARVIZOL		Lichid pentru curățat parbrize
POLUXIL	611	Lichid pentru lustruit
SOLODERM		Pastă pentru spălarea mâinilor
TURBOSOLV		Lichid pentru spălarea motorului
ANTICOREC	5162	Grund anticoroziv
ECOR G	4332	Grund vinilic cu uscare rapidă pentru retuș
ECOR V	4055	Vopsea intermediară anticorozivă cu uscare rapidă
ECOCRIL G	4300	Grund acrilic anticoroziv pentru suprafețe metalice
REPOXAD M	3027	Chit epoxi cu aderență excelentă
SILVERPOL E	4315	Emailuri strat bază cu efect metalizat
DURALCHID E	5800	Emailuri opace sau metalizate și componente

EMAILURI PENTRU RETUȘ

EMA SPRAY		Sprayuri retuș
ARGINPOL SPRAY		Email argintiu pentru genți
ROTACRIL SPRAY		Emailuri cu aspect metalic pentru repere auto
LUXACRIL	4300	Emailuri acrilice opace
METACRIL	4350	Emailuri acrilice metalizate
ACRILAC	4305	Lac acrilic

PENTRU ÎNTREȚINEREA LOCUINȚEI

CERADEZIN		Adeziv pentru gresie, faianță
TAPEFIX		Adeziv pentru tapet
VINAROM	8206	Vopsea diluabilă cu apă pentru interior
POLILUX	8205	Vopsea diluabilă cu apă pentru interior și exterior
PALUX	6209	Lac lucios pentru parchet
SUPERPALUX	6219	Lac lucios și mat pentru parchet și lemn
ALSATIL	5072	Emailuri pentru lemn și metal
PROXILIN	1 și 2	Grunduri anticarie și antifungii
IGNISTOP V	9906	Vopsele intumescente
IGNISTOP ACVA V	8905	(protecție antifoc)
PROXILAC L	5047	Lac alchidic pentru protecție interioară și exterioară
POLIMAT E	5056	Email cu aspect satinat
COPERTAN E	5073	Email pentru protecția tablei acoperișului

TRADIŢIE - COMPETENŢĂ - PROGRES

PETROBRAZI S.A.

Afiliat la Asociaţia Europeană pentru Calitate - EOQ
fondat 1934

Produce şi livrează

PRODUSE DE RAFINĂRIE

- ⇨Toate tipurile de benzină
- ⇨Motorină
- ⇨Combustibili de focare

PRODUSE PETROCHIMICE

- ⇨Fenol şi acetonă
- ⇨Anhidridă ftalică şi maleică
- ⇨Dimetiltereftalat
- ⇨Produse etoxilate
- ⇨Lichid de răcire
- ⇨Clorura de colină

Calitatea, promptitudinea, siguranţa în afaceri sunt asigurate de personalul nostru cu înaltă calificare profesională.

ADRESA NOASTRA: 2011 - Brazi - Prahova
Tel: +40 - (0)44 - 110452, 143121
Telex: 19343 petrob r
Fax: +40 - (0)44 - 110452, 110380

JOINT VENTURES :

OLTGROUP S.R.L.: PVC granule pentru izolații de cabluri electrice, mantale de protecție pentru cabluri electrice, încălțăminte utilizată în climat temperat și tropical uscat;

OLTQUINO S.A.: Lindan

OLTCHIM MEDICAL PRODUCTS: produse medicale de unică folosință

OLTPAN SRL: Panouri tip sandwich

ȚEVI ȘI RACORDURI DIN PVC RIGID: pentru distribuția apei, irigații, canalizare

OLTCHIM

RAMNICU - VALCEA

THE BEST IN CHEMICALS

Tel. 40-50/736101-5; 40-50/730001-5
Fax: 40-50/735030; 40-50/730877
Telex: 48271; 48272

Nou

OLTCHIM S.A. produce și comercializează:

PVC granule
Ambalaje COEx de 11 și 51
Ambalaje COEx pentru pesticide
Profile din PVC pentru uși și ferestre
Panouri din PVC pentru construcții
Panouri tip sandwich (foaie de tablă-poliuretan) pentru construcții pereți și acoperișuri;

JASCO®

CALITATEA!
NU POŢI S-O TRECI CU PRIVIREA

FT/IR-SPEKTROFOTOMETRE

- *diferite modele*
- *cu număr de undă între 50–15 000 cm^{-1}*
- *rezoluţie maximă 0,25 cm^{-1}*
- *FT-RAMAN opţional*
- *MICRO FT/IR*

ISO 9001 CERTIFIED

Aparatură analitică

Spectrofotometre:
- *UV-VIS*
- *UV-VIS-NIR*
- *Fluorescenţă*
- *FT/IR*
- *LASER RAMAN*

Polarimetre

Spectropolarimetre

HPLC

Extracţie cu fluide supercritice

Electroforeza capilară

Producător:
Jasco International Ltd.
Sennin-cho 2-home,
Hachioji Tokyo, 193 Japan

Reprezentant:
ABL&E Instruments and Accessories
Pf. 547, A–1011 WIEN, Austria
Tel.: 00-43-1-586-2305 • Fax: 00-43-1-586-9475